



Ana Mafalda dos Santos Bustorff Guerra

Licenciatura em Ciências da Engenharia Física

**Implantação iónica e caracterização de filmes
finos de ouro no âmbito da colaboração
MARE**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Maria José Ribeiro Gomes, Professora
Doutora, FC/UL

Co-orientador: Paulo Limão - Vieira, Professor Doutor,
FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Isabel Simões Catarino

Arguente: Prof. Doutor Eduardo Jorge da Costa Alves

Vogal: Prof. Doutora Maria José Ribeiro Gomes



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2014

**Implantação iónica e caracterização de filmes finos de ouro no âmbito da
colaboração MARE**

Copyright © Ana Mafalda Dos Santos Bustorff Guerra, Faculdade de Ciências e
Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Ao meu Pai

Agradecimentos

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a algumas pessoas que me acompanharam ao longo desta etapa.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Prof. Doutora Maria José Gomes, pela oportunidade que me deu em trabalhar neste projeto e de colaborar com outras instituições.

Ao Prof. Doutor Paulo Limão, pelo interesse, prontidão e disponibilidade demonstrados.

Agradeço ao Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa, por providenciar as condições apropriadas para trabalhar. Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto, PTDC_FIS_116719_2010 com o título “Determinação direta da massa do neutrino: contribuição Portuguesa para MARE”, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) com a atribuição de uma bolsa de investigação (PTDC_FIS_116719_2010). Agradeço pela fundamental colaboração financeira.

Quero agradecer ao Prof. Flavio Gatti, Universidade & INFN de Génova, em Itália, por fornecer as amostras utilizadas neste projeto e ainda o acolhimento durante 2 semanas no laboratório da Universidade.

Agradeço ainda ao Campus Tecnológico e Nuclear, IST-Pólo de Loures por providenciarem acesso e supervisão aos seus laboratórios, em particular ao Prof. Doutor Eduardo Alves. Agradeço também ao Prof. Rui Coelho, pelas explicações científicas; ao Dr. Luís Alves pelas análises em PIXE; ao Jorge Rocha pela implantação das amostras; ao Dr. Nuno Franco pelas análises em difração de Raios-X; e ao Dr. Norberto Catarino pelas análises em RBS.

Quero agradecer ao Prof. Doutor Orlando Teodoro, ao Doutor Alexander Tolstoguzov e ao METROVAC, pela análise SIMS das amostras e disponibilidade.

Agradeço também ao CENIMAT/I3N – CEMOP pela medição da rugosidade das amostras.

Quero agradecer aos meus amigos pelo apoio, companhia, paciência e amizade. Não vou citar nomes pois eles sabem quem são.

Agradeço às minhas irmãs e família pelo apoio e encorajamento.

Finalmente, quero agradecer a minha mãe por tudo. O apoio, compreensão, encorajamento e as ferramentas necessárias para a conclusão do meu percurso académico e deste projeto.

Resumo

Para a determinação direta da massa do neutrino do elétron, no âmbito do projeto MARE, foi inicialmente proposto a realização de uma experiência com rênio (Re) usando matrizes de microcalorímetros criogênicos, com o objetivo de medir a massa do neutrino através do decaimento beta do isótopo ^{187}Re . Após diversas pesquisas surgiu uma alternativa ao projeto inicial, a obtenção da medida da massa do neutrino do elétron através do estudo do decaimento por captura eletrônica do isótopo de hólmio, ^{163}Ho . Esta alteração implica uma alteração do nome do projeto para HOLMES. O objetivo é realizar uma medição microcalorimétrica, onde toda a energia libertada no decaimento é medida com exceção da energia cinética do neutrino. Para atingir estes objetivos, microcalorímetros de sensor de transição de fase (TES) estão a ser desenvolvidos e projetados de modo a incluir uma fonte radioativa de ^{163}Ho no absorvedor do microcalorímetro. Esta fonte deve ser incorporada no absorvedor do microcalorímetro, tipicamente um filme de ouro, sem afetar as propriedades térmicas do ouro e a resolução energética e temporal do detetor. A abordagem realizada neste trabalho consiste na implantação de isótopos não radioativos, ^{165}Ho e ^{166}Er , com fluências da ordem de 10^{12} a 10^{17} íons/cm² em filmes finos de ouro, e o estudo das suas propriedades físicas e químicas, de modo a avaliar as suas características e quantificar os efeitos da implantação iônica. Com este estudo pretende-se avaliar se o absorvedor do microcalorímetro pode ser produzido desta forma. Foram utilizadas técnicas de análise de feixe de íons de modo a determinar os perfis de concentração e espessura dos elementos presentes nos filmes finos. Neste trabalho são apresentados os resultados da caracterização dos filmes finos de ouro, usando técnicas como espectrometria de retrodispersão de *Rutherford*, emissão de Raios-X induzido por partículas, difração de Raios-X e espectrometria de massa de íons secundários.

Palavras-chave: neutrino, Hólmio, microcalorímetro, TES, filme fino.

Abstract

The direct determination of the electron's neutrino mass, within the MARE project, it was initially suggested conducting an experience with rhenium (Re) using arrays of cryogenic microcalorimeters, with the goal of measuring the mass of the neutrino throughout the beta decay of the isotope ^{187}Re . After several researches an alternative for the initial project emerged, obtaining the measure of the mass of the neutrino throughout the study of the decay by electronic capture of the isotope ^{163}Ho . This alteration implied a change of the project name to HOLMES. The goal is to perform a microcalorimeter measurement, where all the energy released in the decay is measured with the exception of the kinetic energy of the neutrino. To achieve these objectives, microcalorimeter transition-edge sensors (TES) are being developed and projected in order to include a radioactive source of ^{163}Ho in the microcalorimeter absorber. This source should be incorporated in the microcalorimeter absorber, typically in gold films absorber, without affecting the thermal properties of the gold and the detector energetic and temporal resolution. The approach taken in this work consists in implementing nonradioactive isotopes, ^{165}Ho e ^{166}Er , with fluencies in the order of 10^{12} a 10^{17} ions/cm² in thin gold films, and the study of its physical and chemical properties in order to evaluate their characteristics and quantify the ion implantation effects. This study aims to assess whether the absorber of the microcalorimeter can be produced in this way. Ion beam analysis techniques were used to determine the thickness and concentration profiles of the chemical elements in the thin films. On this paper are presented the results of the characterization of the thin gold films, using techniques such as Rutherford backscattering spectrometry, Particle Induced X-ray Emission, X-ray diffraction and Secondary Ions Mass Spectrometry.

Keywords: neutrino, Holmium, microcalorimeter, TES, thin film.

Índice

Agradecimentos.....	vii
Resumo	ix
Abstract.....	xi
Índice	xiii
Índice de Figuras	xv
Índice de Tabelas	xviii
Lista de Abreviaturas	xix
Lista de Símbolos	xx
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Breve descrição dos Neutrinos	5
2.1. Neutrinos.....	5
2.2. Projeto MARE	5
2.3. Decaimento beta: Medição direta da massa do neutrino do eletrão.....	6
2.3.1. Decaimento beta do isótopo ^{187}Re	9
2.3.2. Decaimento por captura eletrónica do isótopo ^{163}Ho	10
Capítulo 3 - Microcalorímetro Criogénico.....	13
3.1. Descrição do Microcalorímetro	13
3.2. Absorvedor.....	16
3.3. Termómetro – Sensor de transição de fase (TES - <i>Transition Edge Sensors</i>)	18
3.4. Sistema de leitura de dados (SQUID)	20
Capítulo 4 - Técnicas Experimentais.....	23
4.1. Preparação das amostras.....	23
4.1.1. Produção de filmes finos por deposição por laser pulsado	23
4.1.2. Produção de filmes finos por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões.....	24
4.2. Implantação iónica de filmes finos de Ouro.....	25
4.2.1. Procedimento experimental da implantação iónica	29
4.3. Técnicas nucleares de caracterização	30
4.3.1. Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford	30
4.3.1.1. Procedimento experimental de RBS	35

4.3.2. PIXE	36
4.3.2.1. Procedimento experimental PIXE	38
4.3.3. Difração de Raio-X	38
4.3.3.1. Procedimento experimental Difração de Raio-X	39
4.3.4. Espectrometria de massa de íões secundários por tempo-de-voo	40
4.3.4.1. Procedimento experimental <i>de</i> SIMS	41
Capítulo 5 - Resultados	43
5.1. Implantação iônica	43
5.2. Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford	43
5.3. PIXE	47
5.4. Difração de Raios-X	50
5.5. Espectrometria de massa de íões secundários	52
Capítulo 6 - Conclusões e trabalho futuro	59
Referências Bibliográficas	61

Índice de Figuras

Figura 2.1 Gráfico de Kurie de um espectro de decaimento beta para o ^{187}Re expandido na extremidade final, comparação do espectro para $m_{\nu_e} = 0$ e $m_{\nu_e} \neq 0$ [17].	8
Figura 2.2 Espectro da absorção total do ^{163}Ho , simulado para uma resolução de energia de $\Delta E_{\text{FWHM}} = 2 \text{ eV}$, e sua ampliação na região do ponto de extremidade [19].	10
Figura 3.1 Representação esquemática de um microcalorímetro criogénico ideal [9].	13
Figura 3.2 Representação do sinal gerado no absorvedor após o impacto de um fóton.	15
Figura 3.3 Curva de transição de um sensor de transição de fase [24].	18
Figura 3.4 Esquema do circuito elétrico de leitura de um detetor criogénico [22].	19
Figura 3.5 Representação esquemática de uma matriz de microcalorímetros TES [9].	20
Figura 3.6 Esquema elétrico para a medição de um sensor TES.	20
Figura 3.7 Sinal Característico da tensão nos terminais do SQUID DC produzido por uma ligação de fluxo de campo magnético.	21
Figura 3.8 Sinal característico da curva de transição do supercondutor da amostra.	21
Figura 4.1 Esquema do funcionamento de uma deposição a laser pulsado [27].	24
Figura 4.2 Esquema de um sistema de evaporação térmica assistida por canhão de elétrons [28].	25
Figura 4.3 Esquema do implantador de iões de 210 kV [30], modelo 1090 produzido pela Danfysik e instalado no Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação.	26
Figura 4.4 Dependência típica da contribuição nuclear (ϵ_n) e eletrónica (ϵ_e) da perda de energia em função da energia da partícula incidente	27
Figura 4.5 Distribuição dos iões de hólmio em função da profundidade de um alvo de ouro.	28
Figura 4.6 Fotografia da câmara de implantação; Porta amostras com duas amostras coladas; (à direita) substrato de grafite contendo érbio metálico.	29
Figura 4.7 Esquema simplificado de uma montagem experimental em RBS, de forma a demonstrar o conceito de ângulo sólido diferencial [31].	31
Figura 4.8 Esquema de um feixe de partículas a atravessar um alvo de distância Δx [8].	32
Figura 4.9 a) Representação esquemática de um espectro de RBS de um filme com duas camadas sobre um substrato S. O elemento B é o mais pesado, A é intermédio e o S é o mais leve; b) Espectro RBS para uma amostra onde a camada B é mais espessa que em a).	34
Figura 4.10 a) Planta da sala do acelerador Van de Graaf [6]; b) Fotografia do acelerador de Van de Graaf.	35
Figura 4.11 Ilustração de algumas transições possíveis quando obtém-se a energia característica de raio-X e a sua correlação com as linhas espectrais obtidas em PIXE, adaptada da referência [36].	36
Figura 4.12 Fotografia da microsonda nuclear situada no Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação, do Campus Tecnológico e Nuclear [29].	38
Figura 4.13 Esquema da difração de raio-X entre dois planos de uma estrutura cristalina.	39

Figura 4.14 Fotografia do difractómetro utilizado, situado no LATR do Campus Tecnológico e Nuclear.	40
Figura 4.15 Representação esquemática do processo ocorrido em SIMS.....	40
Figura 4.16 Fotografia do aparelho TOF-SIMS situado no Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo da UNL – FCT [42].	42
Figura 5.1 Espectros de RBS das quatro amostras, com a representação dos fits aos três elementos constituintes das amostras, Au (linha rosa), Ir (linha amarela) e Si (linha laranja), determinados com o programa de simulação NDF [43].	45
Figura 5.2 Espectros RBS representados em contagens em função da energia (keV), de 3 das 4 amostras analisadas.	46
Figura 5.3 Concentração normalizada em função da Profundidade (em nm) das 4 amostras, determinado pelo ajuste obtido pelo NDF [43].	46
Figura 5.4 a) Espectro de PIXE da amostra 1 (contagens vs energia (keV)), com a identificação dos picos de Au, Fe e Ni; b) Espectro dos resíduos, quando o programa [2] faz o ajuste do espectro obtido e encontra o elemento correspondente correto, o espectro dos resíduos torna-se constante.	47
Figura 5.5 a) Espectro de PIXE da amostra 2 (contagens vs energia (keV)), com a identificação dos picos de Au, Fe, Ho, Si, Cr e Ni; b) Espectro dos resíduos.	48
Figura 5.6 a) Espectro de PIXE da amostra 3 (contagens vs energia (keV)), com a identificação dos picos de Au, Fe, Er, Cr e Ni; b) Espectro dos resíduos.	48
Figura 5.7 a) Espectro de PIXE da amostra 4 (contagens vs energia (keV)), com a identificação dos picos de Au, Si, Fe, Ho, Er, Cr e Ni; b) Espectro dos resíduos.....	49
Figura 5.8 Espectros PIXE das quatro amostras analisadas, com a respetiva identificação dos picos. O primeiro pico no espectro, não identificado, refere-se a um sinal eletrónico do detetor usado para calibrar e estabilizar o sistema.	50
Figura 5.9 Espectro das quatro amostras com a identificação das direções cristalográficas dos picos característicos do ouro.....	51
Figura 5.10 Ampliação do pico com direção cristalográfica [111], retirado do espectro mostrado na Figura 5.9.	52
Figura 5.11 Espectro de iões positivos relativo a amostra 1, apresentado na forma de intensidade do pico (contagens por minuto) em função da posição do pico (m/z).	53
Figura 5.12 Espectro de iões negativos relativo à amostra 1.	53
Figura 5.13 Espectro de iões positivos relativo a amostra 4.....	54
Figura 5.14 Espectro de iões positivos relativo a amostra 4.....	55
Figura 5.15 Perfil em profundidade da amostra 4 em dois pontos diferentes, em intensidade em função do tempo / profundidade de erosão.	55
Figura 5.16 Perfil em profundidade da amostra 2 (à esquerda) e 3 (à direita), na forma de intensidade do pico em função do tempo / profundidade de erosão.	56
Figura 5.17 Imagens das amostras 1 e 4 (à direita), obtidas em um perfilómetro.....	56

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Valores obtidos das simulações de um feixe de hólmio incidente numa amostra de ouro a diferentes energias.....	28
Tabela 5.1 - Parâmetros principais da implantação de Ho, Er e Ho + Er nas amostras	43
Tabela 5.2 - Valores da espessura média da camada Au/Ir e respetivo desviam padrão, obtido com o programa de simulação NDF [43].	47
Tabela 5.3 - Características dos picos de hólmio e érbio presentes nas amostras	49

Lista de Abreviaturas

CE	Captura Eletrónica
CPT	<i>Charge, Parity and Time</i>
DONUT	<i>Directed Observation of the NU Tau</i>
HOLMES	<i>Holmium EC Measurement for Electron Neutrino Mass Measurement</i>
KATRIN	<i>Karlsruhe Tritium Neutrino</i>
LATR	Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação
LSND	<i>Liquid Scintillator Neutrino Detector</i>
MARE	<i>Microcalorimeter Arrays for a Rhenium Experiment</i>
MANU	<i>Mass NU – neutrino mass</i>
MMC	<i>Metallic Magnetic Microcalorimeter</i>
N.C.	Nível de confiança
NTD Ge	<i>Neutron Transmutation Doped Germanium</i>
NEP	<i>Noise Equivalent Power</i>
NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i>
PIXE	<i>Particle Induced X-Ray Emission</i>
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
SRIM	<i>Stopping and Range of Ions in Matter</i>
TES	<i>Transition Edge Sensor</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

Lista de Símbolos

A	Número de massa
a	Constante característica do metal
α	Sensibilidade do sensor
β^-	Beta menos
β^+	Beta mais
c	Velocidade da luz no vácuo
c	Calor específico
C	Capacidade calorífica
d	Distância interplanar para o conjunto de planos hkl
dE/dx	Perda de energia por unidade de comprimento
^{163}Dy	Isótopo 163 do disprósio
e	Carga do elétron
e^-	Elétron
e^+	Positrão
E	Energia da radiação incidente
\bar{E}	Energia média
E_0	Energia em determinado ponto
E_β	Energia do elétron emitido
E_j	Energia de desexcitação
ε	Secção eficaz de paragem
ΔE	Diferença da variação de energia
$\overline{\Delta E}$	Energia perdida média
ΔE_{FWHM}	Resolução de energia
ΔE_{RMS}	Resolução de energia do microcalorímetro
^{163}Er	Isótopo 163 do Érbio
fs	Singuleto
F	Fluência de implantação
$F(Z, E_\beta)$	Função de <i>Fermi</i>
$F(\Delta E)$	Fração aproximada de eventos na região de interesse
γ	Constante característica do metal
G	Condutância
^3H	Trítio, isótopo 3 do hidrogénio
^{163}Ho	Isótopo 163 do hólmio
k_B	Constante de <i>Boltzmann</i>
k	Fator cinemático
$K(E_\beta)$	Magnitude do espetro beta
$m_{\nu e}$	Massa do neutrino do elétron
M	Massa atómica

n	Número de ordem da difração
ns	Tripleto
N	Densidade atômica do alvo
N_A	Número de Avogadro
$N_\beta(Z, E_\beta, m_{ve})$	Função do espectro de energia dos elétrons emitidos
$N_x(Z)$	Número de Raios-X detetados
$NEP_{fonão}$	Potência equivalente do ruído de fonão
$NEP_{johnson}$	Potência equivalente do ruído térmico do sensor
^{187}Os	Isótopo 187 do ósmio
p_β	Momento linear do elétron emitido
$p_\beta E_\beta (E_0 - E_\beta) \sqrt{(E_0 - E_\beta)^2 - m_{ve}^2 c^4}$	Fator de fase
Ps	Positrônio
$P(T)$	Potência dissipada
Q	Energia de transição ou carga coletada
RL	Resistência de carga
R_p	Alcance médio projetado
ΔR_p	Desvio padrão do alcance médio projetado
^{187}Re	Isótopo 187 do Rénio
S	Fator de perda de energia
$S(E_\beta)$	Fator de forma
θ_D	Temperatura de <i>Debye</i>
θ_F	Temperatura de <i>Fermi</i>
$\tau_{1/2}$	Tempo de meia vida
τ_R	Tempo de resposta
τ_{ef}	Tempo efetivo do detetor
t_z	Número de átomos da espécie química Z
T	Temperatura ou transmitância para Raios-X
T_c	Temperatura no banho frio
ΔT_0	Diferença de variação de temperatura
ν_e	Neutrino do elétron
$\bar{\nu}_e$	Antineutrino do elétron
$Y_{ef}(Z)$	Rendimento efetivo para Raios-X
Z	Número atômico
$\delta_R(Z, E_\beta)$	Correção da radiação eletromagnética
Ω	Ângulo sólido do detetor
σ_x	Secção eficaz de produção de Raios-X
ξ	Eficiência do detetor
λ	Comprimento de onda da radiação incidente

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Objetivos do trabalho

Com este projeto pretendeu-se realizar o estudo de filmes finos de ouro implantados com os isótopos ^{165}Ho e ^{166}Er , não radioativos, e com fluências da ordem de 10^{12} a 10^{17} iões/cm², com o objetivo de analisar o efeito resultante da implantação iónica nas propriedades térmicas do ouro e verificar se este processo pode ser utilizado na produção do absorvedor do microcalorímetro.

O trabalho desempenhado enquadrou-se nas grandes linhas de Investigação & Desenvolvimento desenvolvidas no seio da colaboração internacional MARE (*Microcalorimeter Arrays for a Rhenium Experiment*) cujo objetivo final é a medição direta da massa do neutrino do eletrão, usando microcalorímetros TES criogénicos e o isótopo ^{163}Ho .

Este estudo compreende tarefas fundamentais como a implantação nos filmes finos recorrendo à técnica de implantação iónica e a caracterização destes utilizando diferentes técnicas baseadas na interação de um feixe de partículas com a matéria.

Os filmes foram analisados por espectrometria de retrodispersão de *Rutherford* (RBS), emissão de Raios-X induzido por partículas (PIXE), espectrometria de massa por iões secundários (SIMS) e difração de Raios-X (XRD).

1.2. Enquadramento

A determinação da massa do neutrino é de extrema importância para uma melhor compreensão de partículas elementares e para o avanço científico em áreas como a cosmologia e a astrofísica. A importância dos neutrinos nestas áreas prende-se com o facto, de que a maioria dos neutrinos que atravessam a Terra são provenientes do Sol e participaram na formação de galáxias, estrelas, e do Universo. Desta forma, novos conhecimentos sobre estas partículas permitirá obter respostas sobre, as reações que ocorrem no interior do sol, a idade e formação do Universo, e ainda conhecimentos sobre a energia negra presente no espaço [1].

A observação experimental de que o neutrino sofre oscilações de sabor do leptão, obtida na experiência Super-Kamiokande [2] em 1998, permitiu aferir uma prova inequívoca de que a massa de neutrino é diferente de zero, contrariamente ao que se especulou durante décadas que teria uma massa em repouso nula. Uma das estratégias atuais para determinar diretamente a massa absoluta do neutrino do eletrão recai em experiências baseadas no estudo de processos nucleares. O decaimento nuclear é utilizado como o mecanismo mais tradicional e promissor para investigar a massa do neutrino do eletrão [3], dado que, apenas

medidas diretas cinemáticas permitem estimar a massa dos neutrinos numa abordagem independente do modelo.

Até à data, as experiências para a determinação da massa do neutrino apenas estabeleceram um limite superior, obtido através de espectrómetros eletrostáticos em experiências tais como, Mainz [4] e Troitsk [5]. Estas obtiveram um limite superior para a massa do neutrino do eletrão de $m_{\nu e} < 2,3$ eV (95% N.C.) e de $m_{\nu e} < 2,12$ eV (95% N.C.), respetivamente. Ambas as experiências consistiram na medição do ponto de extremidade E_0 do decaimento beta do trítio, que é uma determinação experimental independente do modelo. Uma experiência de muito maior dimensão mas usando a mesma técnica de medição, KATRIN [6], está em desenvolvimento e pretende-se que melhore este limite em uma ordem de magnitude até um valor de $0,2$ eV/c² (90 % NC) ou que determine com exatidão o valor real da massa do neutrino do eletrão, caso este seja maior que $0,35$ eV/c². O processo de determinação da massa do neutrino requer uma melhoria na sensibilidade de duas ordens de grandeza em relação aos parâmetros experimentais importantes, e.g., melhorias na intensidade da fonte de trítio e na resolução do espectrómetro.

Uma alternativa para a medição de espectrometria do espectro beta é a abordagem calorimétrica, onde a fonte beta está embutida no detetor e toda a energia do decaimento é medida, exceto a energia do neutrino.

MARE [3] é uma colaboração internacional que visa aplicar a técnica de medição microcalorimétrica para determinar a massa do neutrino do eletrão. O projeto MARE, envolvendo uma colaboração internacional de mais de 50 Universidades e Laboratórios de Investigação, europeus e norte americanos, e mais de 500 membros, está a ser desenvolvido em duas fases. A primeira fase visou a pesquisa, verificação dos atuais limites de sensibilidade da massa do neutrino e o melhoramento da tecnologia dos microcalorímetros existentes. Isto inclui a fabricação de microcalorímetros mais sensíveis, tais como o sensor de transição de fase (TES) ou o microcalorímetro magnético (MMC), duas das tecnologias investigadas pela colaboração MARE. Na segunda fase, será fixada a tecnologia a ser utilizada, com o intuito de operar um conjunto de detetores por três anos, de modo a possibilitar a medição da massa do neutrino com uma sensibilidade na ordem do sub-eV. Planeou-se que MARE II seria composto por matrizes de microcalorímetros criogénicos medindo o decaimento beta do isótopo ¹⁸⁷Re. De modo a explorar novas possibilidades, em julho de 2007, a colaboração MARE anunciou à comunidade científica a proposta de utilizar outro isótopo, utilizando a captura eletrónica do ¹⁶³Ho em alternativa ao decaimento beta do ¹⁸⁷Re [7]. Entre todos os núclídeos beta instáveis, destaca-se o ³H (beta-), ¹⁸⁷Re (beta-) e o ¹⁶³Ho (CE) devido ao seu baixo valor do fator Q¹ (Q value). Uma das vantagens da utilização do hólmio pretende-se com o facto de o tempo de meia vida ser inferior, um fator de 7 menor que o do rénio.

¹ Quantidade de energia libertada numa reação.

Consequentemente foi aprovada a realização experimental e análise do decaimento por captura eletrônica do ^{163}Ho , para a determinação direta da massa do neutrino, dando origem a outro projeto com o nome HOLMES (*Holmium EC Measurement for electron neutrino mass measurement*).

Esta pesquisa centra-se na investigação das propriedades da fonte ^{163}Ho embutida num absorvedor metálico para a aplicação numa medida experimental com o objetivo de determinar com maior precisão a massa do neutrino. Uma opção que está a ser investigada é a implantação do isótopo radioativo em um absorvedor de ouro, dado que o ouro é usado com sucesso em várias aplicações, devido a sua boa condutividade elétrica e térmica e por não sofrer oxidação [8]. O hólmio é um metal paramagnético na temperatura de 133 K a 300 K, anti ferromagnético de 20 K a 133 K, e ferromagnético na temperatura de 4.2 K a 20 K. Se os filmes de ouro se tornam magnéticos devido à implantação, a capacidade calorífica do filme de ouro pode ser afetada pela contribuição magnética. De modo que é crucial investigar as propriedades térmicas do ouro após a implantação de material radioativo e na temperatura de trabalho dos microcalorímetros criogénicos [9].

Capítulo 2 - Breve descrição dos Neutrinos

Este capítulo está subdividido em três partes, nas quais se apresentam alguns dos conceitos ligados aos neutrinos, os objetivos da colaboração MARE, e por último, alguns conceitos sobre o decaimento dos isótopos, ^{187}Re e ^{163}Ho .

2.1. Neutrinos

Os neutrinos são partículas fundamentais sem carga elétrica, capazes de viajar com velocidades muito próximas à velocidade da luz (c). Interagem com outras partículas por meio de interação fraca e gravitacional, o que lhes permite viajar longas distâncias sem interagir com a matéria. A existência do neutrino foi prevista teoricamente em 1930 por *Wolfgang Pauli*. Durante anos foi postulado que esta partícula não teria massa, até 1998, aquando da observação das oscilações dos neutrinos obtidos na experiência *Super-Kamiokande* [2]. Apesar de já se ter demonstrado que o neutrino tem massa, o seu valor exato ainda está por determinar. Em meados da década de 1950, *Fred Reines* e *Clyde Cowan*, confirmaram experimentalmente a existência do neutrino do elétron [10], [11]. A experiência baseou-se na observação da reação de decaimento beta inversa produzida pelas interações do antineutrino. Quando um próton interage com um antineutrino produz um neutrão e um positrão. O positrão na presença de um elétron forma um positrônio (Ps) com tempo de vida de alguns fs (singuleto) a ns (triplete), aniquilando-se e produzindo neste processo tipicamente dois raios gama diametralmente opostos de 511 keV cada, facilmente detetáveis. A descoberta seguinte ocorreu em 1962, quando neutrinos do muão foram descobertos no laboratório de *Brookhaven*, nos EUA, no decorrer de observações de decaimento muónico [12]. O último leptão previsto pelo Modelo Padrão, o neutrino de tau, foi confirmado em 2000 pelo DONUT (*Directed Observation of the NU Tau*), no *FermiLab* [13]. Recentemente foram observadas certas anomalias em experiências de neutrinos, reveladas pelo LSND [11], que implicam a existência de um sabor de neutrino adicional que não se encontra associado a um leptão carregado, chamado de neutrino estéril.

O método experimental sensível à massa absoluta do neutrino do elétron é a medição do ponto de extremidade de um decaimento beta. Atualmente a ser executado por dois métodos independentes: espectrometria (KATRIN) e medição calorimétrica do espectro beta.

2.2. Projeto MARE

O MARE (*Microcalorimeter Arrays for a Rhenium Experiment*) é um projeto internacional, que pretende aplicar uma técnica de medição calorimétrica para determinar a massa do neutrino do elétron [3]. Foi lançado em 2005 e tem como linha de base uma

experiência usando matrizes de microcalorímetros a baixa temperatura com uma fonte β interna de rádio. Surgiu na sequência da experiência MANU realizada em Gênova [12] e MIBETA realizada em Milão [13], ambas baseadas na medição calorimétrica do decaimento beta do rádio. A experiência MANU utilizou um microcalorímetro composto por termístores NTD Ge acoplado com um absorvedor de cristais simples de rádio e recolheu uma estatística de 107 decaimentos a uma temperatura de 60 mK. Do ajuste obteve-se uma energia do ponto de extremidade igual a $E_0 = 2470$ eV e um limite superior da massa do neutrino de $m_{\nu e} < 26$ eV/c² (95% N.C.) [3]. A experiência MIBETA utilizou uma matriz de oito microbolómetros. Cada um dos bolómetros equipado com um absorvedor de AgReO₄ monocristal e um termistor de silício implantado. Esta experiência recolheu $6,2 \times 10^6$ contagens em 5000 horas de execução. Obteve-se um limite superior da massa do neutrino do elétron de $m_{\nu e} < 15$ eV/c² (90% N.C.) [3].

O projeto MARE tem duas fases de abordagem, uma primeira fase onde se verificam os atuais limites de sensibilidade da massa do neutrino e se melhora a tecnologia dos microcalorímetros existentes, e uma segunda fase onde se farão medições em larga escala, pretendendo-se operar uma matriz de 3000 detetores por três anos para obter estatística suficiente para alcançar uma sensibilidade para a massa do neutrino de $m_{\nu e} \sim 0,2$ eV/c² [3]. Inicialmente a experiência MARE centrava-se na utilização do isótopo ¹⁸⁷Re, dado o seu baixo valor Q, na otimização da tecnologia de microcalorímetros de sensores de transição de fase (TES) ou microcalorímetros magnéticos (MMC). Atualmente a colaboração MARE considera dois isótopos: ¹⁸⁷Re e o ¹⁶³Ho. O potencial do decaimento beta do rádio já foi demonstrado, mas continua em estudo o potencial do decaimento por captura de elétrons de hólmio.

2.3. Decaimento beta: Medição direta da massa do neutrino do elétron

O decaimento beta (β) é um tipo de desintegração radioativa em que um próton se transforma num neutrão, ou vice-versa, dentro de um núcleo atómico. Como resultado dessa transformação, o núcleo emite uma partícula beta detetável, que pode ser um elétron ou um pósitron. O decaimento beta ocorre por meio de uma interação fraca. Existem dois tipos de decaimento beta, conhecidos como beta menos (β^-) e beta mais (β^+). O decaimento beta menos produz um elétron e um antineutrino do elétron, enquanto o decaimento beta mais produz um pósitron e um neutrino do elétron. Nesta forma de decaimento, o elemento original decai para um novo elemento químico num processo conhecido como transmutação nuclear. O novo elemento tem um número de massa (A) inalterado, mas o número atómico (Z) aumenta ou diminui uma unidade, conforme o decaimento é beta menos ou beta mais, respetivamente.

A captura eletrónica é por vezes incluída como um tipo de decaimento beta, dado que o processo nuclear básico, que ocorre por uma interação fraca, é o mesmo. Na captura eletrónica, um elétron atómico interno é capturado por um próton do núcleo, transformando-o em um neutrão e é libertado um neutrino do elétron. As reações que ocorrem num decaimento podem então ser resumidas em,

$$\text{Decaimento } \beta^-: \quad {}^A_Z X \rightarrow {}^A_{Z+1} Y + e^- + \bar{\nu}_e \quad \text{Eq.2.1}$$

$$\text{Decaimento } \beta^+: \quad {}^A_Z X \rightarrow {}^A_{Z-1} Y + e^+ + \nu_e \quad \text{Eq.2.2}$$

$$\text{Captura eletrônica: } {}^A_Z X + e^- \rightarrow {}^A_{Z-1} Y + \nu_e \quad \text{Eq.2.3}$$

Onde e^- representa o eletrão, e^+ o positrão, ν_e o neutrino do eletrão e $\bar{\nu}_e$ o antineutrino do eletrão.

A medição do ponto de extremidade do decaimento beta, no estudo da forma do espectro beta, é o procedimento experimental mais adequado à determinação da massa absoluta do neutrino do eletrão. Considera apenas a conservação do momento de energia no decaimento beta e é o único método de forma independente do modelo. Nestas experiências é estudada a alteração da linha espectral na região final do espectro beta, correspondente a energia no ponto de extremidade.

O teorema CPT (*Charge Parity Time*) afirma que toda a teoria quântica de campos relativistas tem uma simetria que simultaneamente inverte a carga C , a paridade P , e a direção do tempo T , assegura que a partícula e antipartícula têm a mesma massa de repouso. De forma que, é comum chamar “massa do neutrino” a ambos, neutrino e antineutrino. Assumindo que a massa do neutrino é insignificante, a energia libertada neste processo é dada por,

$$E_0 = M(A, Z - 1)c^2 - M(A, Z)c^2 \quad \text{Eq.2.4}$$

onde M é a massa atômica no estado inicial e final. Enquanto o neutrino escapa indetetável, o espectro de energia do eletrão emitido é medido. Desprezando a energia de recuo do núcleo, o espectro de energia dos eletrões emitidos $N_\beta(Z, E_\beta, m_{\nu_e})$, que é uma função de um declínio rápido de energia que alcança um valor máximo determinado pela diferença de energia dos estados finais e iniciais e a massa do antineutrino do eletrão, é expresso pela equação,

$$N_\beta(Z, E_\beta, m_{\nu_e}) = p_\beta E_\beta (E_0 - E_\beta) \sqrt{(E_0 - E_\beta)^2 - m_{\nu_e}^2 c^4} \times F(Z, E_\beta) S(E_\beta) [1 + \delta_R(Z, E_\beta)] \quad \text{Eq.2.5}$$

onde p_β e E_β são o momento e a energia do eletrão emitido. Os termos $F(Z, E_\beta)$, $S(E_\beta)$, $p_\beta E_\beta (E_0 - E_\beta) \sqrt{(E_0 - E_\beta)^2 - m_{\nu_e}^2 c^4}$, e $\delta_R(Z, E_\beta)$ são a função de *Fermi*, o fator de forma, o fator de fase, e a correção da radiação eletromagnética, respetivamente. A magnitude do espectro beta (amplitude relativa do decaimento) é igual a

$$K(E_\beta) = \sqrt{\frac{N_\beta(Z, E_\beta, m_{\nu_e})}{p_\beta E_\beta F(Z, E_\beta) S(E_\beta) [1 + \delta_R(Z, E_\beta)]}} = (E_0 - E_\beta) \left(1 - \frac{m_{\nu_e}^2 c^4}{(E_0 - E_\beta)^2}\right) \quad \text{Eq.2.6}$$

A representação gráfica da amplitude relativa do decaimento, $K(E_\beta)$, em função da energia do eletrão emitido, é conhecida como um gráfico de *Kurie*. Para um neutrino com massa igual a zero e com uma resolução muito alta de energia, o gráfico de *Kurie* é uma linha reta que interceta o eixo de energia em E_0 . Por outro lado, se a massa do neutrino é diferente de zero, o gráfico de *Kurie* apresenta uma característica distorcida na região próxima da extremidade do espectro (*endpoint*) e interceta o eixo de energia em $E_0 - m_{\nu e}$. A Figura 2.1 mostra a região próxima da extremidade do espectro do decaimento beta, destacando-se a diferença na forma no caso de um neutrino com massa diferente e igual a zero. A observação da distorção é o registo da massa do neutrino do eletrão. A maioria da informação da massa do neutrino é restrita à região próxima da extremidade.

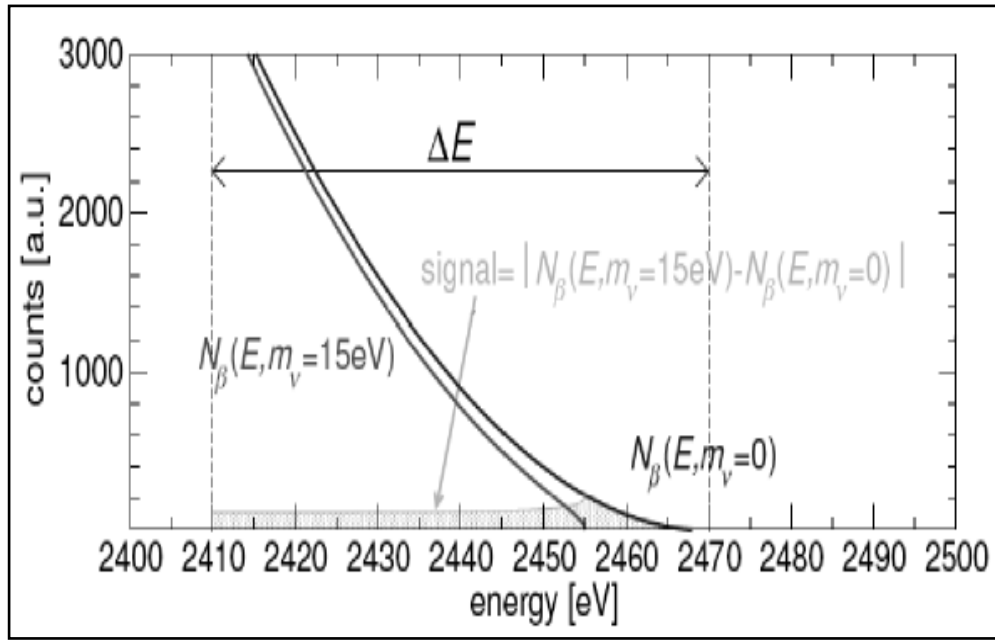


Figura 2.1 Gráfico de *Kurie* de um espectro de decaimento beta para o ^{187}Re expandido na extremidade final (ponto de extremidade), comparação do espetro para $m_{\nu e} = 0$ e $m_{\nu e} \neq 0$ [17].

No entanto, no estudo do ponto de extremidade do gráfico de *Kurie* muitos fatores afetam a extração da massa do neutrino. A fração aproximada de eventos que ocorrem na região de interesse (perto do ponto de extremidade) é muito pequena e é dada por [3],

$$f_{\Delta E}(m_{\nu e} = 0) \approx \left(\frac{\Delta E}{E_0}\right)^3 \leq 10^{-5} \quad \text{Eq.2.7}$$

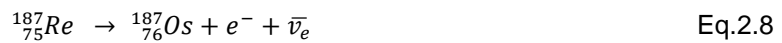
onde ΔE é o tamanho do intervalo energético da região próxima do ponto de extremidade, e é limitada pela resolução de energia do detetor. Através da Eq.2.7 torna-se evidente que uma experiência que consiga detetar a alta sensibilidade da massa do neutrino requer isótopos emissores beta com baixa energia de transição E_0 . Até agora, apenas três isótopos são capazes de cumprir esta exigência, são eles o ^3H , ^{187}Re e ^{163}Ho . A função resposta do detetor é crucial para a medição da massa do neutrino. Devido a uma resolução de energia finita no detetor, a forma do espectro beta na região do ponto de extremidade é distorcida de uma maneira oposta em relação ao efeito da massa do neutrino. A região do

ponto de extremidade do gráfico de *Kurie* é seriamente afetada se o átomo ou molécula que contém o núcleo em decaimento é deixado num estado excitado. A taxa de contagem muito baixa na região de interesse exige um fundo muito baixo, alta luminosidade, e um detetor com resolução de energia muito alta [3].

Até ao momento, as tentativas de determinar a massa do neutrino só foram capazes de determinar um limite superior, dado que a instrumentação utilizada não tem sensibilidade suficiente para detetar energias mais baixas.

2.3.1. Decaimento beta do isótopo ^{187}Re

Numa deteção com um microcalorímetro, a fonte de ^{187}Re é incorporada no detetor e apenas a energia do neutrino escapa da deteção direta. Para se obter a energia do neutrino é necessário medir a energia que falta no decaimento beta. O decaimento beta do ^{187}Re pode ser esquematicamente representado pelo processo,



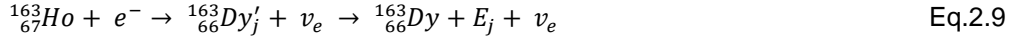
Este processo apresenta uma energia de transição na extremidade de $Q = [2470 \pm 1 (\text{estat}) \pm 4 (\text{sist})] \text{eV}$ [3], a mais baixa conhecida na natureza, e um tempo de meia vida de $\tau_{1/2} \sim 43 \times 10^9 \text{ anos}$ [3]. A atividade do ^{187}Re metálico é de aproximadamente 1 Bq/mg, a temperaturas abaixo de 1,6 K torna-se supercondutor e por conseguinte, possui uma capacidade calorífica muito baixa à temperatura de trabalho do microcalorímetro. O rénio metálico natural contém 62,8% do isótopo 187, o que permite obter uma fonte útil diretamente da natureza.

O ^{187}Re e o ^{163}Ho são os melhores candidatos para fontes beta numa medição microcalorimétrica, devido aos seus baixos valores de Q , quantidade de energia libertada no decaimento nuclear beta ou por captura eletrónica. Numa experiência microcalorimétrica é medido o espectro beta completo, não só a região de interesse, ou seja, não só com energias próximas da extremidade do espectro, o que leva a que seja adquirido uma grande quantidade de dados. De forma que provoca uma acumulação de estatística e alteração da forma do espectro. Esta limitação pode ser parcialmente resolvida escolhendo uma fonte beta com uma energia de ponto de extremidade o mais baixa possível.

O longo tempo de decaimento do isótopo ^{187}Re coloca sérias restrições na extensão da experiência para alcançar uma sensibilidade sub-eV na massa do neutrino do eletrão, dado que é necessário uma enorme quantidade de material radioativo para atingir as estatísticas necessárias num período de tempo razoável. Tais restrições colocam sérias limitações no projeto e fabricação dos detetores. Desta forma, está a ser considerada como alternativa viável a possibilidade de utilizar o decaimento por captura eletrónica do ^{163}Ho em vez do decaimento beta do ^{187}Re .

2.3.2. Decaimento por captura eletrônica do isótopo ^{163}Ho

O decaimento por captura eletrônica do ^{163}Ho ocorre com uma energia de transição de $Q = [2.555 \pm 0.016]\text{keV}$ [18] e um tempo de meia vida de $\tau_{1/2} \sim 4.5 \times 10^3 \text{ anos}$, sete ordens de grandeza inferior ao do rénio. O decaimento por captura eletrônica do ^{163}Ho é representado por,



Esta é uma transição permitida dado que o spin e a paridade dos núcleos obedecem às regras de seleção. Na transição do estado fundamental para o estado fundamental de transição nuclear, o núcleo do isótopo ^{163}Ho captura um elétron de diferentes camadas (M ou superior) e transforma-se num estado excitado ($^{163}_{66}\text{Dy}'_j$), onde emite um neutrino do elétron. A energia de desexcitação, E_j , é libertada via Raios-X, elétrons de *Auger*, transições *Coster-Kronig* e fótons emitidos pela radiação de travagem nas camadas internas (*inner Bremsstrahlung*). A energia de um neutrino produzida na desexcitação do $^{163}_{66}\text{Dy}'_j$ é dada por $(Q - E_j)$, onde Q é a energia do ponto de extremidade ou a energia de transição, que pode ser determinada pela diferença de massa entre o átomo inicial e final no seu estado fundamental, i.e. $Q = M(^{163}\text{Ho}) - M(^{163}\text{Dy})$. Devido ao valor muito baixo do Q , apenas os elétrons da camada M ou camadas superiores podem ser capturados. São esperadas uma série de linhas espectrais de absorção, onde cada uma representa a captura do elétron de uma camada específica. Estas linhas têm uma largura natural de alguns eV, e por tal o espectro de energia real de neutrinos de um decaimento por captura eletrônica é uma curva contínua, representada na Figura 2.2.

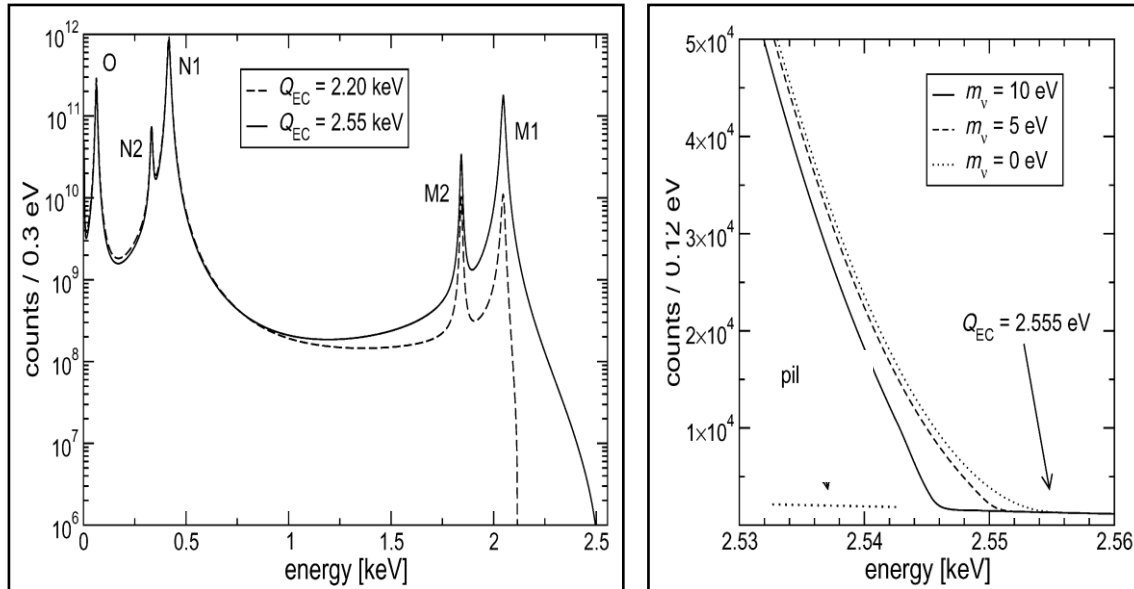


Figura 2.2 – Espectro da absorção total do ^{163}Ho , simulado para uma resolução de energia de $\Delta E_{\text{FWHM}} = 2 \text{ eV}$, e sua ampliação na região do ponto de extremidade (figura à direita) [19].

A altura dos picos no espectro de energia não é relacionada diretamente com a massa do neutrino. Num decaimento por captura eletrônica a taxa de contagens costuma ser baixa

perto da região do ponto de extremidade, porém, no caso do isótopo ^{163}Ho a taxa de contagem nessa região é muito reforçada pelos picos M.

A medição do espectro de energia do decaimento por captura eletrônica do ^{163}Ho foi proposto pela primeira vez por *DeRujula* e *Lusignoli* em 1982 [20]. Uma das dificuldades em usar o ^{163}Ho prende-se com o facto deste isótopo não estar disponível diretamente na natureza e ser necessário utilizá-lo em grande quantidade na experiência da massa do neutrino. A produção do isótopo ^{163}Ho puro requer métodos de produção muito delicados, tais como: (1) ativação neutrónica num reator nuclear do ^{162}Er ; (2) bombardeamento de partículas alfa no alvo ^{165}Ho ; e (3) bombardeamento de partículas gama no alvo ^{165}Ho . Para alcançar o objetivo final de medir a massa do neutrino do eletrão com uma sensibilidade de $0,1 \text{ eV}/c^2$ [18], no âmbito do projeto MARE-Ho ainda falta concluir alguns dos seguintes desafios: melhorar o desempenho do detetor; obter fontes de ^{163}Ho com uma pureza elevada; reduzir o sinal de ruído de fundo nas medições; e determinar o valor de Q no decaimento.

Capítulo 3 - Microcalorímetro Criogénico

Este capítulo aborda o funcionamento do microcalorímetro criogénico, os seus principais componentes e alguns dos princípios a ter em conta para obter a sensibilidade pretendida na experiência MARE e MARE-Ho (HOLMES).

3.1. Descrição do Microcalorímetro

O microcalorímetro é um dispositivo experimental que mede o calor libertado quando ocorre uma mudança de estado de um sistema termodinâmico. É um detetor térmico utilizado para medir, entre outras, a energia de fótons individuais e partículas elementares, com uma elevada resolução energética e temporal. O princípio da deteção de radiação utilizando a energia térmica tem sido aplicado desde o final do século XIX e baseia-se no primeiro princípio da Termodinâmica, a lei da conservação de energia, que estabelece que a energia não pode ser criada ou destruída, pode apenas ser convertida em outras formas. O conceito de microcalorímetro criogénico foi introduzido e descrito em 1984 por *Moseley, Mather e McCammon* [21], tendo sido propostos detetores de partículas de baixa temperatura para aplicações em Astronomia, Física Nuclear e Astrofísica. O termo microcalorímetro é usado quando a massa total do detetor não excede 1 mg e as suas dimensões lineares são inferiores ao μm [3]. Dos vários tipos de microcalorímetros existentes e aplicados em áreas tão vastas como a indústria Farmacêutica, Bioquímica e Astrofísica, apenas irá ser referido o microcalorímetro criogénico, que geralmente trabalha a temperaturas abaixo de 123 K.

Tipicamente, um microcalorímetro criogénico é constituído por três componentes: um absorvedor; um sensor de temperatura; e um dissipador de calor (também denominado de banho frio), como se pode observar na Figura 3.1. O primeiro converte a energia incidente numa variação de temperatura, o segundo regista a variação da temperatura e o dissipador de calor permite que o sistema volte a temperatura de trabalho após um tempo característico do material usado e acoplado.

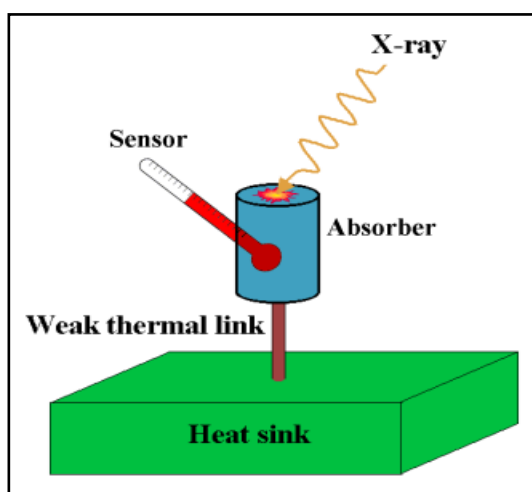


Figura 3.1 Representação esquemática de um microcalorímetro criogénico ideal [9].

Quando a radiação incidente (e.g. Raios-X e elétrons) atinge o absorvedor, a energia é convertida em calor causando um aumento de temperatura no detector. O aumento de temperatura é medido pelo sensor que consiste num filme nanométrico supercondutor e convertido numa alteração na impedância do circuito. Devido à ligação térmica fraca com o dissipador de calor, o detector volta à sua temperatura original e fica preparado para coletar outro evento. Assumindo que o absorvedor é 100% eficiente, o aumento da temperatura no microcalorímetro deverá ser proporcional a energia da radiação incidente (E) e inversamente proporcional à capacidade calorífica do absorvedor (C),

$$\Delta T_0 = \frac{E}{C} \quad \text{Eq.3.1}$$

O detector deve operar a baixas temperaturas (geralmente < 0.1 K), de modo a obter uma capacidade calorífica suficientemente baixa, e deve ser utilizado um termómetro extremamente sensível, ou seja, com resolução energética suficiente para detetar pequenas variações de temperatura. O termómetro poderá ser um filme supercondutor (TES) mantido no limite de transição de normal para supercondutor, dado que nessa temperatura crítica a resistência muda rapidamente com a temperatura, o que faz deste um sensor muito preciso na medição. Somente com estas condições é possível detetar pequenas variações de temperatura que ocorram no absorvedor, como por exemplo no impacto de um único fóton [3]. Na ausência de alimentação ou energia incidente, além da potência de *Joule*, a temperatura no absorvedor, $T(t)$, é mais alta que a temperatura no banho frio, T_c , devido à potência de *Joule* dissipada no termómetro. A energia depositada tem de ser superior à energia transferida em forma de calor para a ligação térmica fraca [8].

Para caracterizar um detector é fundamental obter-se o valor da resolução em energia ΔE_{FWHM} , sensibilidade energética e o tempo de resposta (τ_R). A resolução em energia reflete a capacidade do detector de distinguir dois valores de energia próximos e o tempo de resposta é o tempo que o detector demora a detetar um impulso. Idealmente deseja-se um detector com a melhor resolução e sensibilidade em energia possível, de forma a permitir uma análise com extrema precisão e num tempo de medida menor. O tempo de decaimento é o tempo necessário para um detector voltar ao seu estado original após a absorção de energia. A constante intrínseca de tempo do detector, τ , depende da condutância da ligação térmica fraca ao dissipador de calor, G , e da capacidade calorífica do absorvedor, C .

$$\tau = \frac{C}{G} \quad \text{Eq.3.2}$$

O tempo de resposta consiste no tempo necessário para aumentar a temperatura do detector após a absorção de energia. Este é uma característica do material do absorvedor e geralmente é muito menor que o tempo de recuperação. Teoricamente obter-se-ia uma resposta exponencial decrescente em função da temperatura e com a constante de tempo igual a C/G e um aumento da temperatura inicial de E/C , como se pode observar na Figura 3.2.

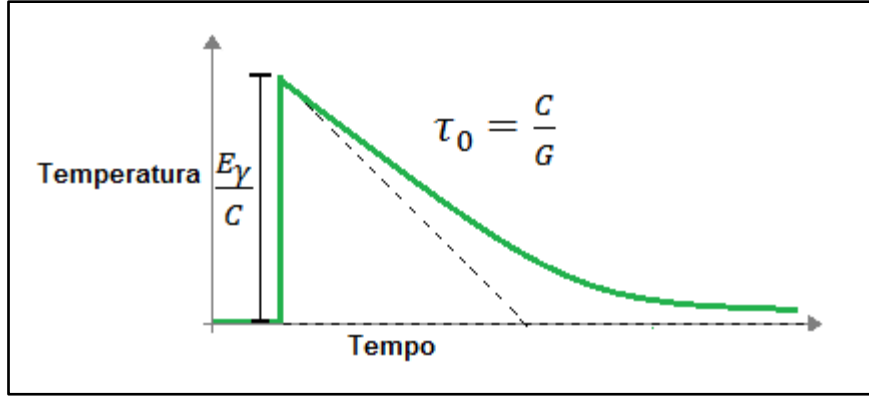


Figura 3.2 Representação do sinal gerado no absorvedor após o impacto de um fóton.

No entanto, na realidade não é tão simples devido aos vários componentes ligados entre si pela condutância térmica, as fontes de ruído, a corrente de polarização, os campos magnéticos, entre outros parâmetros que afetam o desempenho do microcalorímetro.

A constante de tempo efetivo do detector, τ_{ef} , também denominada por tempo de resposta, é determinada por C , G e o efeito de regulação eletrotérmico (*electrothermal feedback*²). A variação de temperatura do detector para um evento que ocorre a $t=0$ pode ser obtida a partir da seguinte expressão [9],

$$\Delta T = \frac{E}{C} e^{-t/\tau_{ef}} \quad \text{Eq.3.3}$$

A resolução em energia dos microcalorímetros é limitada pelo ruído no detector, sendo as fontes de ruído mais frequentes: o ruído térmico do sensor (*Johnson noise*); o ruído térmico; o ruído de fonão devido ao fluxo aleatório de energia através da ligação térmica fraca; o ruído dos fótons; o ruído elétrico devido ao circuito de saída, amplificador. Numa primeira aproximação pode-se assumir que o ruído é dominado pelos componentes térmicos e pelo ruído térmico do sensor [22]. O parâmetro utilizado para quantificar o ruído num detector é a potência equivalente de ruído (*Noise Equivalent Power*, NEP), caracterizado como a quantidade de potência absorvida pelo detector, e irá gerar um sinal de saída equivalente ao sinal gerado pelo ruído. Considerando apenas o ruído térmico do sensor e de fonão, a potência equivalente de ruído é obtida da seguinte forma [22]:

$$NEP^2 = NEP_{Johnson}^2 + NEP_{fonão}^2 \quad \text{Eq.3.4}$$

$$NEP_{fonão}^2 = 4k_B G T^2 \frac{\int_{T_C}^T \left(\frac{t' k(t')}{T k(T)} \right)^2 dt'}{\int_{T_C}^T \left(\frac{k(t')}{k(T)} \right) dt'} = \frac{4k_B T_C^2 G t^2 (1-t^{-(3+2\beta)(\beta+1)})}{(3+2\beta)(1-t^{-(\beta+1)})} \quad \text{Eq.3.5}$$

$$NEP_{Johnson}^2 = \frac{4k_B T_C^2 G t^2 (\beta+1)}{\alpha^2 (1-t^{-(\beta+1)})} \quad \text{Eq.3.6}$$

² *Electrothermal feedback* é um conceito utilizado em eletrônica para descrever a interação da corrente elétrica com a temperatura, resultante do aquecimento por efeito de Joule.

Onde $t' = T/T_c$; T_c é a temperatura do banho frio, T é a temperatura da amostra, G é a condutância térmica da ligação térmica fraca ao dissipador de calor, k é a função que descreve a dependência da temperatura na condutividade térmica do material da ligação térmica $k \approx T^\beta$, α é a sensibilidade à temperatura do sensor e β uma constante que depende do material. Através do valor do NEP é possível calcular a resolução de energia do microcalorímetro utilizando a expressão [22]:

$$\Delta E_{RMS} = \frac{1}{\sqrt{\int_0^\infty \frac{2d\omega}{\pi NEP^2(\omega)}}} \quad \text{Eq.3.7}$$

Utilizando as equações para o ruído de *Johnson* e ruído de fonão obtém-se a primeira aproximação da resolução de energia [23]:

$$\Delta E \approx \sqrt{\frac{4k_B T^2 C}{\alpha}} \quad \text{Eq.3.8}$$

Onde C é a capacidade calorífica do absorvedor, k_B é a constante de *Boltzmann*, T é a temperatura do detetor e α é a sensibilidade do sensor [23].

A escolha da utilização do microcalorímetro na determinação direta da massa do neutrino deve-se, em parte, à sua grande resolução e sensibilidade, capaz de alcançar alguns eV/c^2 . Neste caso a sensibilidade estatística à massa do neutrino depende diretamente da sensibilidade e resolução energética do detetor, de modo que são esperadas melhorias significativas na sensibilidade estatística, atuando unicamente no número de eventos coletados. Outro fator importante é a capacidade do detetor em detetar pequenas quantidades de energia, ausência de retrodispersão e de perdas de energia na fonte. Este deteta toda a energia libertada no decaimento, com a exceção da energia do neutrino. Apesar dos vários aspetos positivos desta configuração, os problemas gerados pelo efeito de *pile-up* (sobreposição de impulsos), e por o número de contagens ser reduzido na região de interesse ainda não foram solucionados.

3.2. Absorvedor

Para alcançar uma mudança de temperatura mensurável após uma pequena deposição de energia, o absorvedor deve apresentar um alto poder de absorção e uma baixa capacidade calorífica. Necessita de operar tipicamente a uma temperatura baixa, para que a energia depositada seja maior que a transferência de calor na ligação térmica, e ainda se deve ter em conta a eficiência, a velocidade do absorvedor em termalizar a energia incidente e a pureza da estrutura do cristal. Para um bom poder de paragem utilizando fótons de alta energia, geralmente é escolhido um material com um número atômico elevado. O absorvedor do detetor é geralmente de um material dielétrico diamagnético, de modo a evitar contribuições indesejadas para o calor específico para além da adição do termo de *Debye*, proporcional a $(T/\theta_D)^3$ a baixas temperaturas [3], onde θ_D é a temperatura de *Debye*. A θ_D é outro parâmetro

crucial da energia do absorvedor, que deve ser o mais elevado quanto possível de modo a reduzir o calor específico, (T^3/m) [3]. Os materiais supercondutores são igualmente bons candidatos, visto que a contribuição eletrónica para o calor específico desaparece exponencialmente abaixo da sua temperatura crítica de transição de fase supercondutor-normal.

O calor específico de um cristal puro a baixas temperaturas, é obtido da seguinte forma

$$cT = c_r T + c_{el} T \quad \text{Eq.3.9}$$

onde c_r representa a contribuição da rede devido às vibrações e c_{el} representa a contribuição eletrónica devido à excitação eletrónica. A temperaturas muito baixas, $T \ll \theta_D$, a contribuição da rede é dada por [9],

$$c_r(T) \cong \frac{12\pi^4}{5} k_B N_A \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = aT^3 \quad \text{Eq.3.10}$$

onde k_B é a constante de *Boltzmann*, N_A é o número de *Avogadro* e θ_D é a temperatura de *Debye*. As contribuições eletrónicas são determinadas pela natureza do material, metálico ou supercondutor. No caso do metal, os eletrões de condução termicamente excitados podem ser tratados como um gás ideal, que obedece a distribuição de *Fermi-Dirac*. O calor específico devido as contribuições eletrónicas é dado pela seguinte expressão [9],

$$c_{el}(T) = \frac{1}{2} \pi^2 k_B N_A \frac{T}{\theta_F} = \gamma T \quad \text{para } T \ll T_F \quad \text{Eq.3.11}$$

onde θ_F é a temperatura de *Fermi*. Quanto maior for a temperatura de *Fermi* de um metal, mais baixa é a contribuição eletrónica da capacidade de calor. Como a temperatura de trabalho de um sensor de transição de fase ($\sim 0.1K$) é muito inferior a temperatura de *Fermi* e de *Debye*, o calor específico dos metais pode ser expresso como [9],

$$c = \gamma T + aT^3 \quad \text{Eq.3.12}$$

onde γ e a são constantes características do metal. Na temperatura de interesse ($\sim 0.1K$), a contribuição eletrónica domina a contribuição fonónica. Pode-se assim fazer uma aproximação do calor específico do metal na temperatura de trabalho do microcalorímetro criogénico é igual a,

$$c = \gamma T \quad \text{Eq.3.13}$$

A baixas temperaturas os semicondutores geralmente tem um calor específico baixo devido a ausência de contribuições eletrónicas. No entanto, parte da energia absorvida por um absorvedor semiconductor é usada para formar pares eletrão-lacuna, que ficam presos dentro do absorvedor por muito tempo. A variação estatística e posicional dos pares eletrão-lacuna degrada a eficiência de termalização do absorvedor, o que limita a resolução de energia do detetor [9]. Para obter uma eficiência quântica elevada e uma resposta do detetor uniforme, é

necessário escolher bem o material do absorvedor e otimizar os parâmetros mais importantes, que são a capacidade calorífica, condutividade térmica e o poder de absorção.

3.3. Termómetro – Sensor de transição de fase (TES - *Transition Edge Sensors*)

O TES é um filme fino supercondutor que opera próximo da sua temperatura de transição entre o estado supercondutor e o estado normal (estado não supercondutor). Baseia-se na variação acentuada da resistência elétrica com a temperatura, o que permite que o detetor seja mais sensível em comparação com os termístores semicondutores convencionais. Quando ocorre essa transição, observável no esquema da Figura 3.3 que ilustra uma curva de transição de fase supercondutor-normal, uma pequena alteração na temperatura provoca uma grande variação na resistência do material.

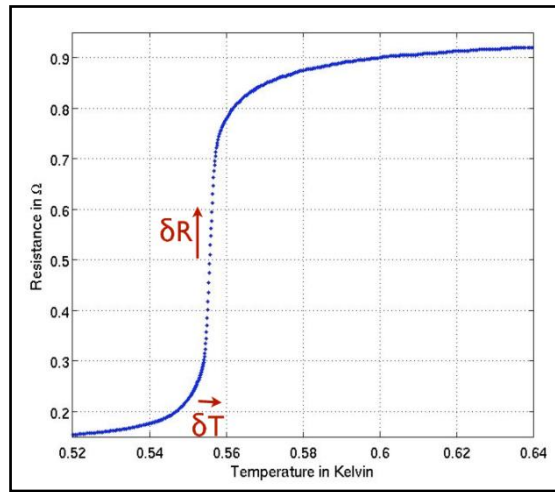


Figura 3.3 Curva de transição de um sensor de transição de fase [24].

A relação da temperatura com a resistência é definida como sendo a sensibilidade do termómetro (sensor supercondutor, TES) e é obtida através da seguinte expressão,

$$\alpha = \frac{d \log R}{d \log T} = \frac{T}{R} \frac{dR}{dT} \quad \text{Eq.3.14}$$

onde T é a temperatura e R a resistência do sensor. O sensor geralmente é um filme fino de material supercondutor, tipicamente Ir ou Mo, possui uma impedância com uma forte dependência da resistência com a temperatura de trabalho. Materiais supercondutores quando arrefecidos a baixas temperaturas, temperatura entre o estado normal e o de supercondutor, conduzem corrente elétrica sem resistência e sem perdas, de forma que são uma ótima opção para sensores.

Quando um microcalorímetro opera com um sensor TES, a deposição de energia convertida em calor provoca uma transição de fase supercondutor-normal no sensor e consequentemente uma variação na resistência do sensor, R . O detetor pode ser operado em modo corrente ou tensão, dependendo se a resistência de carga RL é maior ou menor que a resistência do sensor R . A variação da temperatura é então convertida para tensão ou corrente

conforme o modo de operação do detetor. Na Figura 3.4 encontra-se ilustrado o esquema típico de um circuito utilizado para obter os registos do detetor [22].

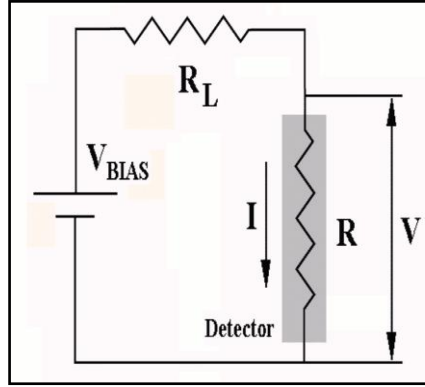


Figura 3.4 Esquema do circuito elétrico de leitura de um detetor criogénico [22].

Num sensor TES a funcionar em modo corrente ($R_L \gg R$), a potencia dissipada por efeito de *Joule* é proporcional a temperatura, $P(T) = I^2 R(T)$, e funcionando em modo tensão ($R_L \ll R$), a potencia de *Joule* diminui com o aumento da temperatura, $P(T) = V^2 / R(T)$. O TES funciona normalmente em modo tensão e a temperatura no microcalorímetro é mais elevada que no dissipador de calor devido a potência de *Joule* se dissipar na resistência do TES. O efeito de regulação eletrotérmico deve-se ao facto da potência de *Joule* diminuir quando a temperatura aumenta devido aos eventos de radiação. Neste caso, o efeito de regulação eletrotérmico é negativo e o TES pode ser auto-polarizado melhorando a estabilidade. Para quantificar o efeito de regulação eletrotérmica sobre a velocidade, pode-se considerar uma condutância virtual associada com o efeito de regulação eletrotérmica, de forma que a constante de tempo efetiva fique igual a [22],

$$\tau_{EFF} = \frac{C}{G + G_{ETF}} \quad 3.15$$

$$e \quad G_{ETF} = \frac{P\alpha}{T} \frac{R - R_L}{R + R_L} \quad 3.16$$

onde P é a potência dissipada no detetor em equilíbrio, α é a sensibilidade do TES, R e R_L são resistências características do circuito. No caso do sensor TES, α é positivo e o valor alto. Assim sendo, a constante intrínseca de tempo será da ordem de 0.1 – 1 ms [22].

No projeto MARE pretende-se operar milhares de sensores de transição de fase, em configuração matricial, como esquematizado na Figura 3.5, por três anos de modo a obter estatística suficiente para alcançar uma sensibilidade para a determinação da massa do neutrino de $m_{\nu_e} \sim 0,2 \text{ eV}/c^2$.

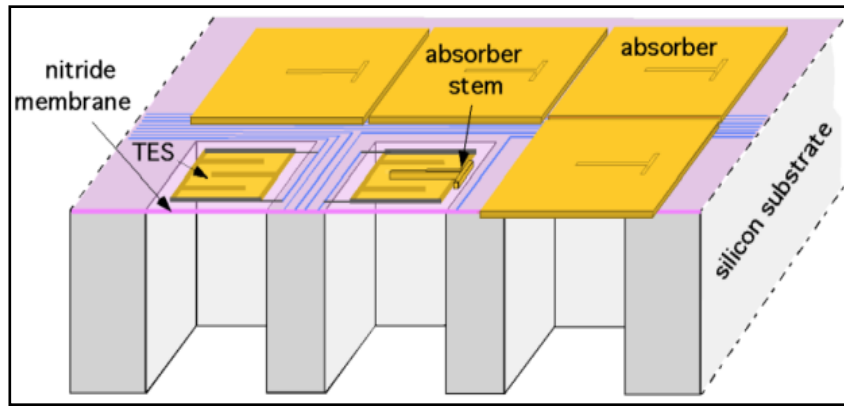


Figura 3.5 Representação esquemática de uma matriz de microcalorímetros TES [9].

3.4. Sistema de leitura de dados (*SQUID*)

Em MARE, os sensores de transição de fase TES (*Transition Edge Sensor*) são dos melhores candidatos para as medições da massa do neutrino, dadas as suas características podem melhorar significativamente a sensibilidade da medição. Para obter as medições e caracterização de um sensor TES pode-se utilizar um *SQUID DC*, que através do seu bom desempenho na redução do ruído, permite a construção de multiplexadores que codificam dados de uma série de sensores em um único canal (esquema de um circuito na Figura 3.6).

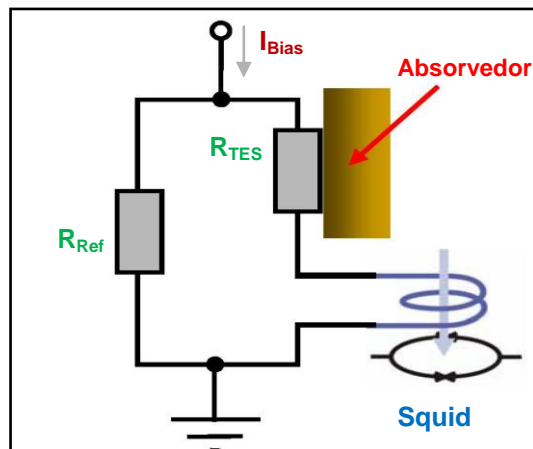


Figura 3.6 Esquema elétrico para a medição de um sensor TES.

O *SQUID DC* no esquema funciona como um sensor de corrente a baixas temperaturas que fornece uma corrente de ruído muito baixa, referente ao sinal de entrada do sensor, é utilizado como um pré amplificador de sinais de corrente com pequenas amplitudes e como medidor de fluxo magnético [3]. É constituído por duas junções de *Josephson* unidas em paralelo por um anel de material supercondutor, no qual circula uma corrente de alimentação. Ao aplicar um campo magnético gera-se um fluxo concatenado e é produzida nas extremidades do anel uma diferença de potencial V periódica.

Tipicamente, para caracterizar a resposta de um sensor TES utiliza-se um gerador de sinais para alimentar o circuito com uma onda triangular simétrica. O sinal é filtrado por um filtro

passa-baixo de um circuito RC e a tensão de saída é proporcional à corrente inicial que flui no sensor. Para obter o sinal do *SQUID DC* gera-se um sinal com uma frequência de 72 Hz e obtém-se o sinal representado na Figura 3.7.

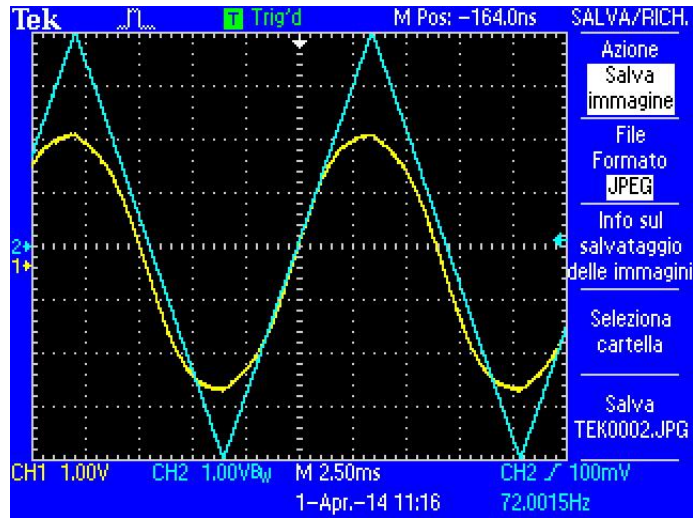


Figura 3.7 Sinal Característico da tensão nos terminais do *SQUID DC* produzido por uma ligação de fluxo de campo magnético. Está representado a azul o sinal de entrada gerado pelo gerador de sinais e a amarelo o sinal característico do *SQUID*.

Na medição do sensor, os eventos são detetados pela alteração da resistência do filme, que resulta num sinal de corrente acoplado a um amplificador. Aumentando gradualmente a resistência, obteve-se os valores da tensão de entrada e de saída representados na figura seguinte, a uma temperatura de operação de cerca de 300 mK.

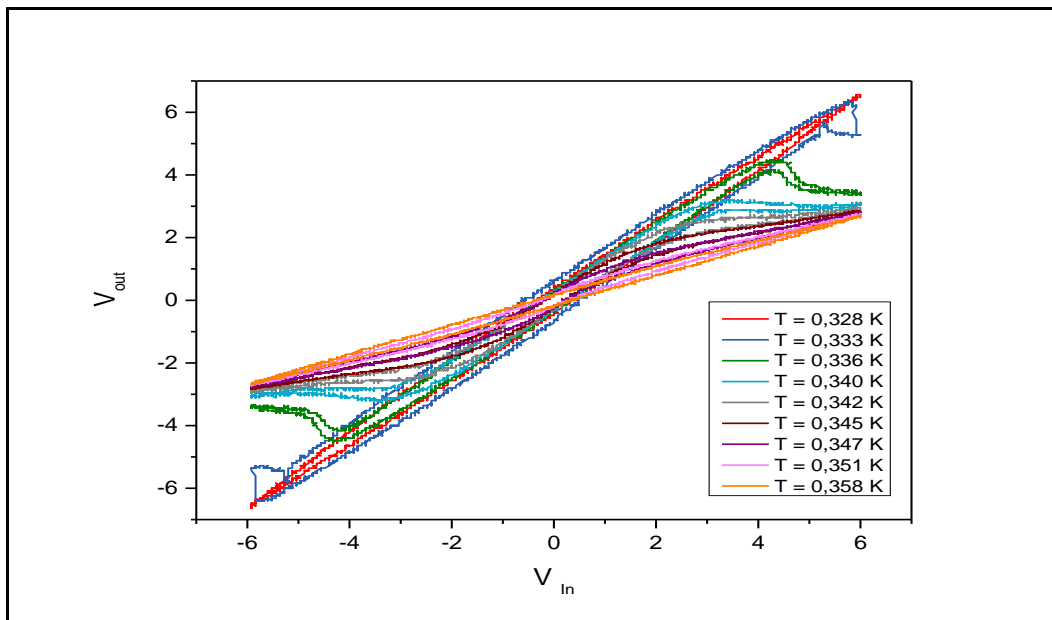


Figura 3.8 Sinal característico da curva de transição do supercondutor da amostra.

As características térmicas e elétricas de um sensor são obtidas com a medição da tensão de entrada V_{in} e de saída V_{out} , dado que a resistência é função da temperatura e a corrente que o atravessa é a potência dissipada. Obtém-se assim a curva de transição característica do sensor supercondutor TES.

Capítulo 4 - Técnicas Experimentais

Este capítulo consiste numa breve introdução às técnicas experimentais utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Encontra-se dividido em três partes: a primeira diz respeito às técnicas utilizadas na fabricação das amostras, a segunda à implantação das amostras, e finalmente a última descreve as técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

4.1. Preparação das amostras

Atualmente, o ouro é um dos materiais mais utilizadas como absorvedor na fabricação de microcalorímetros [3]. Assim sendo, foram produzidos quatro filmes finos com uma área de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, constituídos por um substrato de silício com $250 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, 70 nm de irídio como camada de adesão entre o substrato e o filme de ouro com $2\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura. As amostras foram produzidas no *Istituto Nazionale di Fisica Nucleare* [25], em Itália. Para a deposição do irídio no substrato de silício foi utilizada a técnica de laser pulsado. Na deposição da camada de ouro na bolacha de silício utilizou-se a técnica evaporação térmica.

4.1.1. Produção de filmes finos por deposição por laser pulsado

A deposição por laser pulsado - PLD (*Pulsed Laser Deposition*) é uma técnica utilizada para a deposição de filmes finos, que pertence a classe das técnicas de deposição física de vapor. Esta técnica consiste em bombardear um alvo, onde se encontra o material a ser depositado, com um feixe de laser pulsado de alta energia. Este feixe é focado na superfície do alvo por lentes óticas, como se pode observar no esquema na Figura 4.1. Independentemente do laser utilizado, a energia do feixe absorvida é convertida em energia térmica, química e mecânica, causando a excitação eletrônica dos átomos do alvo que resulta na evaporação do alvo, ablação e formação de um plasma [26]. O material ejetado expande-se na câmara de vácuo, forma uma nuvem de plasma, contendo muitas espécies energéticas, e condensa no substrato aquecido, dando origem ao depósito de um filme fino. O material do alvo é colocado numa plataforma giratória, de forma a ser consumido de forma homogênea e evitar o aquecimento local, que pode provocar um crescimento do filme não homogêneo e granular. Apesar do procedimento ser simples em relação a outras técnicas de deposição, os fenómenos físicos da interação laser-alvo e o crescimento dos filmes são bastante complexos. No caso do irídio, o plasma gerado a laser é bastante energético, o que permite criar uma boa aderência entre o substrato de silício e o filme de irídio.

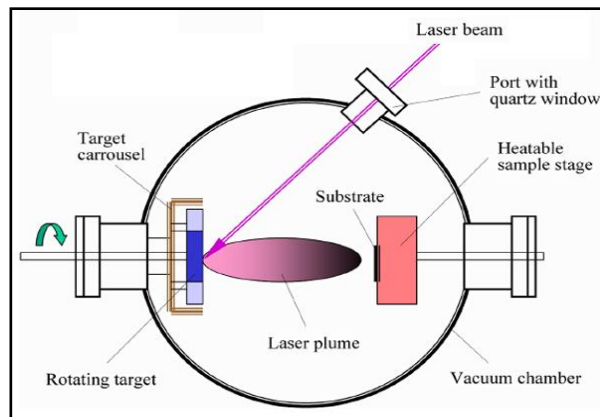


Figura 4.1 Esquema do funcionamento de uma deposição a laser pulsado [27].

Uma das maiores vantagens desta técnica é a sua versatilidade que permite a deposição de vários materiais em simultâneo. Outra das vantagens é a sua alta taxa de deposição e ainda se ressalta o facto de ser um processo extremamente limpo. O uso da plataforma giratória com vários compartimentos permite obter filmes em multicamadas com materiais distintos e sem a necessidade de interromper o vácuo. Tem as contrapartidas de a área do filme depositado ser limitada e pequena, e a existência de respingos derivados do processo de ablação, o que pode dar origem a diferentes concentrações ao longo do filme e a não uniformidade da espessura dos filmes.

4.1.2. Produção de filmes finos por evaporação térmica assistida por canhão de eletrões

A evaporação térmica assistida por canhão de eletrões é uma forma de deposição física em fase de vapor, que consiste no bombardeamento de um ânodo (alvo) por um feixe de eletrões emitido por um filamento, normalmente de tungsténio, devido ao efeito termiónico. O feixe de eletrões é acelerado por um campo elétrico e defletido por um campo magnético de modo a atingir o material existente num cadinho, que no caso deste trabalho é o ouro. O feixe de eletrões criado possui uma elevada energia cinética e ao embater na superfície do material existente no cadinho, a energia é transformada em calor fazendo com que as partículas de ouro difundam da fonte para a restante câmara, depositando-se no substrato como se pode observar na Figura 4.2.

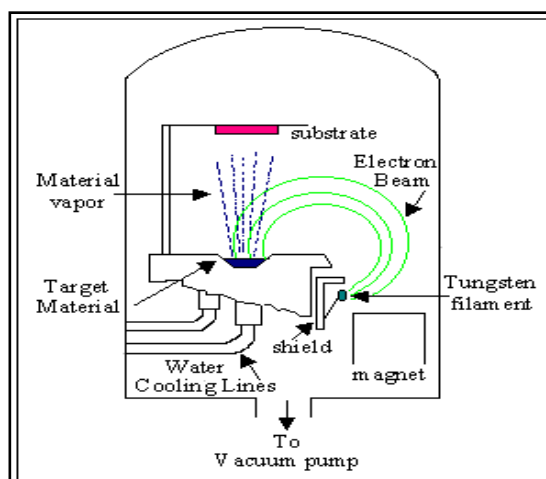


Figura 4.2 Esquema de um sistema de evaporação térmica assistida por canhão de elétrons [28].

O cadinho, que contém o material a evaporar é arrefecido por um fluxo de água constante, o que impede a fusão do material próximo das paredes do cadinho, de forma que garante a pureza do filme evaporado e impede a contaminação por parte do material do cadinho. É utilizado um sensor de quartzo para controlar a taxa de deposição dos filmes, o que quando aliado ao controlo da corrente do canhão de elétrons, proporciona um maior controlo estrutural do filme e eficiência na deposição. No entanto, este processo não pode ser usado para revestir superfícies com geometria complexa e nem todos os materiais são adequados.

4.2. Implantação iónica de filmes finos de Ouro

A implantação iónica é uma técnica que utiliza um feixe de iões para modificar as características e propriedades físico-químicas de um material. Os átomos ou moléculas do material a ser implantado são ionizados na fonte de iões e acelerados num campo eletrostático até chegarem ao analisador magnético. Neste, os diferentes iões gerados após a ionização são separados de acordo com a sua massa. O feixe de iões passa ainda por um conjunto de quadropolos magnéticos onde é focado, e por um conjunto de dipolos magnéticos que realiza o varrimento na superfície da amostra localizada na câmara de implantação. Na Figura 4.3, pode-se observar o esquema do implantador utilizado e instalado no Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação [29], em Sacavém.

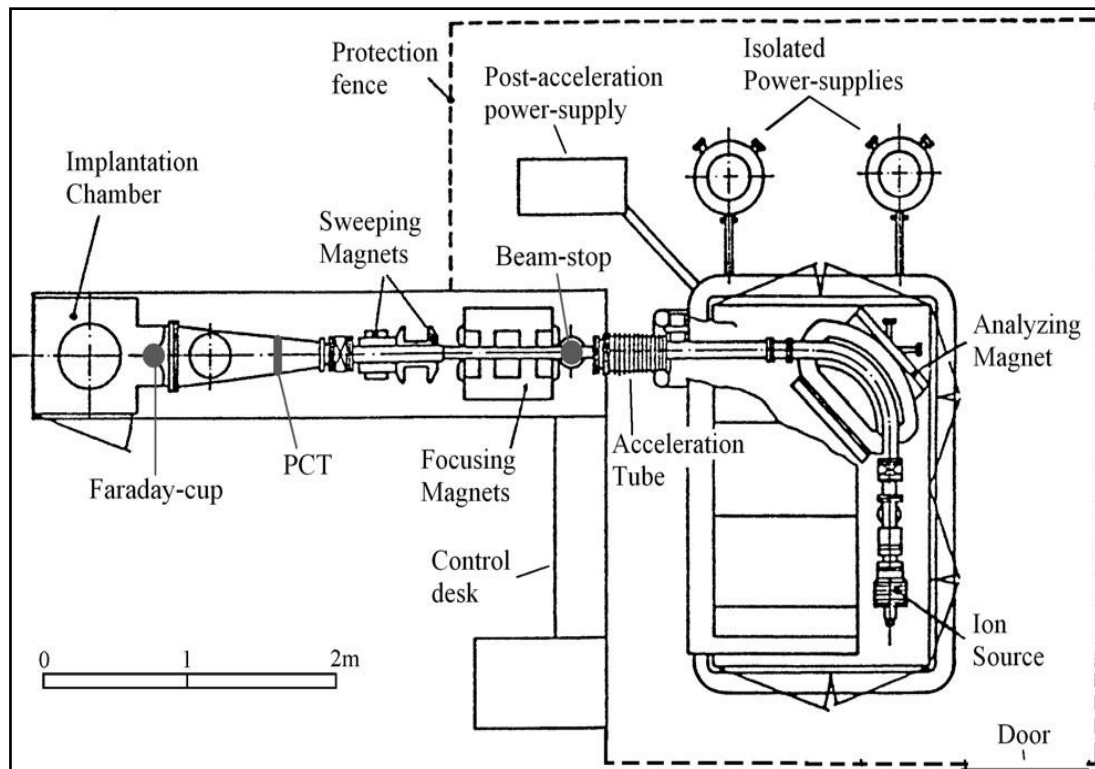


Figura 4.3 Esquema do implantador de íons de 210 kV [30], modelo 1090 produzido pela Danfysik e instalado no Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação, localizado no Campus Tecnológico e Nuclear [29].

Para se compreenderem as alterações que o processo de implantação provoca nos materiais, é essencial conhecerem-se os mecanismos de interação entre o feixe de íons e os átomos do material, dependente de vários parâmetros, tais como a massa dos íons incidentes, material do alvo, fluência e energia. Quando um feixe de partículas carregadas penetra num material alvo, provoca uma série de colisões com os átomos do material e perde a sua energia por dois tipos de interações: colisões inelásticas com os eletrões atômicos do alvo, denominado poder de paragem eletrónico, e colisões elásticas com o núcleo do alvo, denominado poder de paragem nuclear. Deste modo, o poder de paragem da partícula incidente é dado pela soma da componente eletrónica com a nuclear e representa a perda de energia (dE) por unidade de comprimento (dx), descrita pela seguinte expressão:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{elect} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc} \quad \text{Eq.4.1}$$

Em análises por técnicas nucleares é extremamente importante quantificar a perda de energia de modo a determinar a distribuição em profundidade dos elementos do alvo. A maioria das interações ocorre com os eletrões, dado que o núcleo ocupa cerca de 10^{-15} do volume do átomo, a probabilidade de que a partícula colida com um eletrão é muito superior, logo a maior contribuição é a perda de energia por paragem eletrónica [31]. Com a base de dados experimental e os estudos obtidos ao longo dos anos, é possível observar o comportamento da perda de energia em função da energia do ião incidente, representada esquematicamente na Figura 4.4.

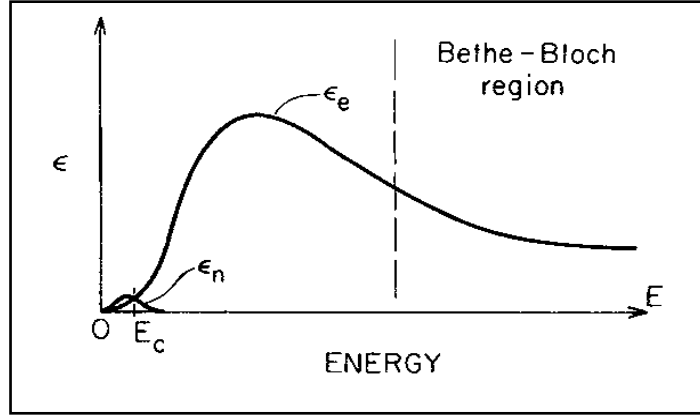


Figura 4.4 Dependência típica da contribuição nuclear (ϵ_n) e eletrônica (ϵ_e) da perda de energia em função da energia da partícula incidente. A região de Bethe-Bloch é uma boa aproximação apenas a altas energias [31].

A perda de energia de um feixe de partículas é um processo sujeito a flutuações estatísticas, dado que os íons do feixe sofrem diferentes perdas de energia, ΔE , percorrendo a mesma profundidade, Δx [31]. Sendo que o feixe sofre uma dispersão de energia dependente do material do alvo, do material incidente, da energia do feixe e da profundidade percorrida pelo feixe no alvo, a distribuição em energia é calculada tendo em conta essa dispersão de energia. A energia média, \bar{E} , da distribuição é obtida pela relação entre a energia E_0 do feixe incidente no alvo e a energia perdida média do feixe $\bar{\Delta E}$, dada pela seguinte expressão:

$$\bar{E} = E_0 - \bar{\Delta E} \quad \text{Eq.4.2}$$

A distribuição de íons implantados em profundidade, geralmente, é aproximada por uma distribuição gaussiana, caracterizada por um alcance médio projetado R_p , um desvio padrão ΔR_p , e uma fluência F . A concentração de íons é então obtida pela expressão [31],

$$N(x) = \frac{F}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} e^{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}} \quad \text{Eq.4.3}$$

A previsão teórica dos parâmetros de caracterização do perfil de implantação pode ser efetuada usando o código computacional desenvolvido por *J.F.Ziegler* [32], baseado no método de Monte Carlo. Este programa simula a implantação e fornece uma estimativa do perfil da energia depositada, da distribuição dos íons em profundidade e o perfil dos danos provocados no material devido ao processo de implantação, entre outros parâmetros fundamentais ao conhecimento da técnica de implantação iónica.

Foi utilizado o programa SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [32] e obteve-se a simulação da distribuição dos íons de um feixe de hólmio com uma energia de 250 keV a incidir numa amostra de ouro, que se pode observar na Figura 4.5.

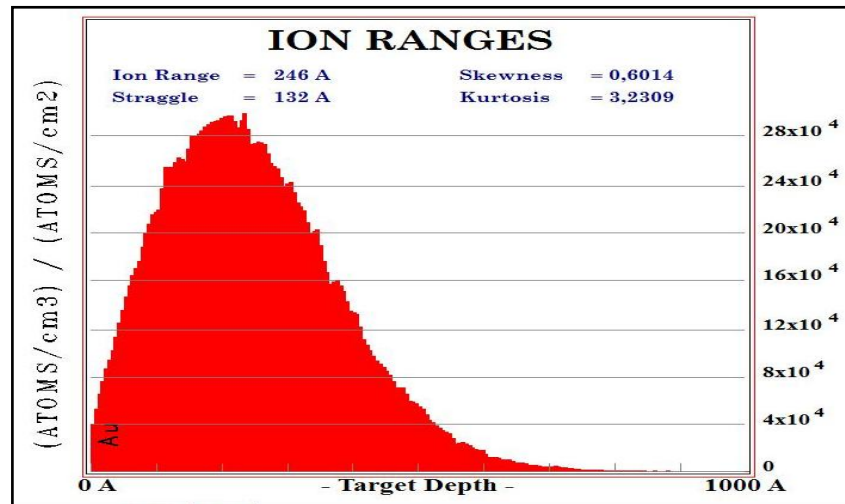


Figura 4.5 Distribuição dos íons de hólmio em função da profundidade de um alvo de ouro.

Na distribuição dos íons em profundidade, representada na Figura 4.5, apresenta-se o valor do alcance máximo (*ion range*), do desvio padrão (*straggle*), da assimetria da distribuição (*skewness*) e da extensão da cauda da distribuição (*kurtosis*). Foram efetuadas simulações para diferentes energias, cujos valores são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores obtidos das simulações de um feixe de hólmio incidente numa amostra de ouro a diferentes energias.

Energia (keV)	Coefficiente de erosão (átomos/ião)	Fluência máxima (átomos/cm ²)	Alcance dos íons (Å)
250	30.86	28×10^4	246
250	31.07	30×10^4	246
180	31.20	45×10^4	190
150	30.27	40×10^4	166

Das simulações efetuadas, constata-se que para uma fluência na ordem de 10^6 , valor utilizado na implantação, apenas poderá ficar na amostra uma fluência máxima na ordem de 10^4 átomos/cm². Constatou-se que o coeficiente de erosão do ouro para esta ordem de energia é independente da energia e a sua média é de 30.85 átomos/ião, para os valores simulados.

Outro fenómeno fundamental no processo de implantação é a erosão, remoção de átomos da superfície de um material, provocado pela colisão de partículas energéticas incidentes num alvo. A erosão de material (partículas) ocorrida é quantificada através de uma grandeza definida por rendimento Y (*sputtering yield*) e é dada pela seguinte razão,

$$Y = \frac{\text{número de átomos removidos}}{\text{número de partículas incidentes}} \quad \text{Eq.4.4}$$

A eficiência do processo de remoção de átomos da superfície é medida através do coeficiente Y , cujo valor depende das características da partícula incidente e do tipo de material

do alvo. Falta ainda referir que o processo de erosão é um processo estatístico, ou seja, a partícula incidente sobre um alvo pode, ou não, ceder energia suficiente para provocar a remoção de um átomo da amostra.

4.2.1. Procedimento experimental da implantação iónica

Para as implantações realizadas foi utilizado um implantador iónico de alta corrente, modelo 1090, fabricado pela *Danfysik* [33] e que se encontra no Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação, localizado no Campus Tecnológico e Nuclear [29]. O implantador produz feixes de corrente de 1 a 10 mA, de uma grande variedade de elementos, e com um intervalo de energia de 20 a 200 keV. Sendo necessário utilizar uma energia de 250 keV, utilizou-se Ho^{++} e Er^{++} , dado que a energia máxima de trabalho do implantador é de 200 keV, obtendo assim a energia necessária de,

$$E = q \times V = 2 \times 125 = 250 \text{ keV} \quad \text{Eq.4.5}$$

De modo a simplificar, neste trabalho as amostras serão referidas de acordo com:

- Amostra 1 – Filme de Si/Ir/Au, amostra de referência, sem implantação.
- Amostra 2 – Si/Ir/Au implantado com hólmio metálico não radioativo (Ho^{++}).
- Amostra 3 – Si/Ir/Au implantado com érbio metálico não radioativo (Er^{++}).
- Amostra 4 – Si/Ir/Au implantado com hólmio (Ho^{++}) e érbio (Er^{++}).

As amostras foram coladas no porta-amostras com fita de carbono. Na evaporação térmica ocorrida na fonte de iões utilizou-se árgon e o material a ser implantado foi depositado num substrato de grafite, tal como se mostra da Figura 4.6.



Figura 4.6. (À esquerda) Fotografia da câmara de implantação; (ao centro) Porta amostras com duas amostras coladas; (à direita) substrato de grafite contendo érbio metálico.

4.3. Técnicas nucleares de caracterização

Para realizar o estudo e caracterização das amostras implantadas com diferentes concentrações de hólmio e érbio, foram utilizadas diferentes técnicas analíticas por íons acelerados. As amostras foram analisadas por espectrometria de retrodispersão de *Rutherford* (RBS), técnica PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*), difração de Raios-X e espectrometria de massa de íons secundários (SIMS).

4.3.1. Espectrometria de Retrodispersão de *Rutherford*

A espectrometria de Retrodispersão de *Rutherford* – RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) é uma técnica de análise de materiais com feixe de íons, utilizada para a análise da composição de filmes e para investigar o perfil elementar em profundidade de elementos num sólido. Nesta técnica faz-se incidir um feixe de íons de alguns MeV de partículas mono energéticas, normalmente de Hidrogénio (H) ou Hélio (He), num alvo sólido. Algumas das partículas do feixe incidente que colidem com os átomos do alvo sofrem colisões elásticas, são retrodispersas e detetadas por um detetor de partículas de estado sólido que lhes mede a energia. A partícula retro dispersa chega ao detetor com menos energia devido às colisões com os átomos do alvo e ao percurso efetuado no interior da amostra. Esta perda de energia depende da razão da massa da partícula incidente com a massa do alvo e da profundidade que ocorre a dispersão, de forma que permite identificar a composição da amostra. A quantidade de partículas retrodispersas de qualquer elemento é proporcional à concentração do elemento na amostra. Esta técnica permite a análise de todos os elementos, exceto do hidrogénio e o hélio. No entanto, a técnica RBS apresenta uma sensibilidade baixa para elementos leves, o que muitas vezes exige a combinação de outros métodos, como a análise por reação nuclear (NRA) ou análise de deteção por recuo elástico (ERDA) [34]. Numa disposição experimental típica de RBS, um feixe de partículas com energia E_0 e massa M_1 , incide sobre um alvo em repouso com partículas de massa M_2 . Após a colisão, parte dos átomos incidentes são coletados por um detetor numa determinada geometria caracterizada pelo ângulo θ , obtido pela posição do detetor em relação ao feixe incidente. Os parâmetros experimentais principais são a energia, a corrente, o ângulo de retrodispersão θ e o ângulo sólido de deteção Ω . Seguidamente irão ser explicados os conceitos físicos fundamentais na técnica de RBS.

Fator Cinemático

A colisão elástica entre o ião incidente de massa M_1 e o átomo em repouso do alvo de massa M_2 , resulta na retrodispersão do ião incidente, com uma energia E_1 menor que a sua energia inicial E_0 . Numa colisão elástica, o princípio de conservação da energia e do momento linear permitem calcular o fator cinemático, k , que é a razão entre a energia do projétil final e inicial, antes da colisão, conforme a equação seguinte [31],

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{(1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right)^2 \quad \text{Eq.4.6}$$

Esta expressão relaciona a energia dos iões retrodispersos com a energia dos iões incidentes no caso de $M_2 \geq M_1$.

Secção eficaz de dispersão

As partículas retrodispersas, segundo o ângulo de retrodispersão θ , atingem o detetor e provocam um impulso cuja amplitude é proporcional à energia das partículas detetadas, o que permite a medição da energia. O ângulo sólido do detetor $d\Omega$, representado na Figura 4.7, apenas consegue detetar uma fração das partículas.

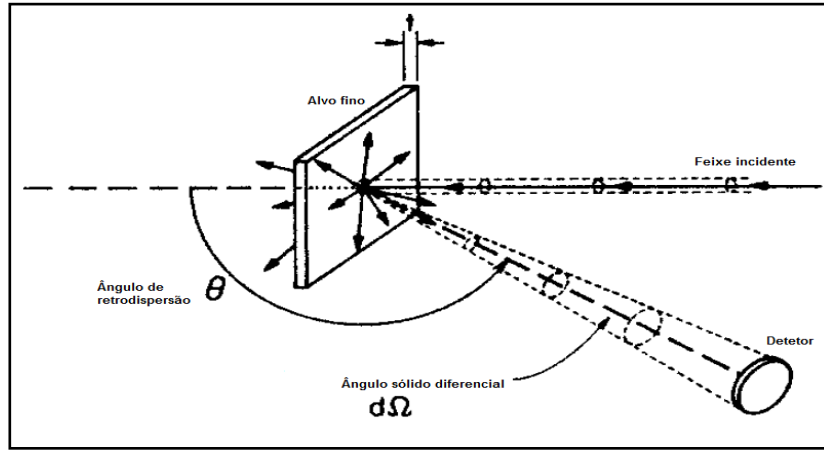


Figura 4.7 Esquema simplificado de uma montagem experimental em RBS, de forma a demonstrar o conceito de ângulo sólido diferencial [31].

A sensibilidade da técnica de RBS é determinada pela secção eficaz de dispersão e é calculada segundo um potencial colombiano. A probabilidade de se detetar partículas retrodispersas pelo alvo num dado ângulo θ e posicionadas dentro de um cone com abertura $d\Omega$, é dada pela secção diferencial de *Rutherford* e é descrita pela seguinte expressão [31],

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left([1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + \cos \theta \right)^2}{(1 - [M_1/M_2]^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad \text{Eq.4.7}$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do ião incidente e do alvo, e $e = 4,803 \times 10^{-10}$ statC (sistema CGS) é a carga eletrónica. Esta expressão é utilizada em análises com partículas incidentes de alta energia (alguns MeV), como no caso da técnica RBS.

Secção eficaz de paragem

Os conceitos usados para descrever como uma partícula penetra na matéria surgem de considerações energéticas. Quando um feixe de partículas atravessa o alvo, as partículas do feixe perdem energia devido à interação com os átomos do alvo, ficam mais lentas e a sua energia cinética diminui. A quantidade de energia perdida ΔE ao longo da distância atravessada Δx depende do tipo de material do projétil, da densidade, da composição do alvo e da velocidade [31], e é de extrema importância para a determinação da distribuição em profundidade dos elementos do alvo.

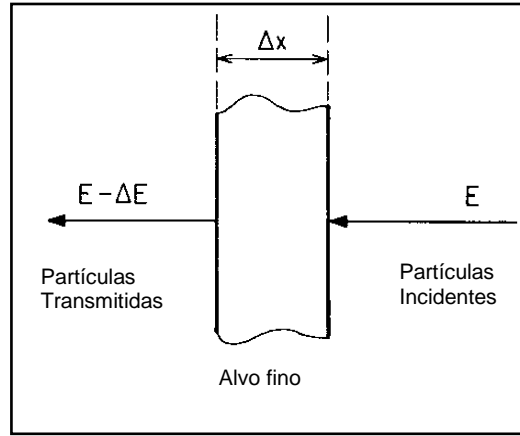


Figura 4.8 Esquema de um feixe de partículas a atravessar um alvo de distância Δx [8].

A energia perdida por unidade de comprimento (dE/dx) quando é incidido um feixe com energia E é definida pela seguinte expressão:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad \text{Eq.4.8}$$

Uma partícula que incide num alvo com uma energia E_0 , atingirá uma profundidade x abaixo da superfície com uma energia E , dada por [31]:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \quad \text{Eq.4.9}$$

A secção eficaz de paragem ε é definida pelas perdas de energia ao longo do alvo (dE/dx) e pelo inverso da densidade atômica do alvo N [átomos/cm³], pela seguinte expressão:

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad \text{Eq.4.10}$$

Sendo ε geralmente apresentado em $\left[\frac{\text{eV} \cdot \text{cm}^2}{10^{15} \text{ átomos}} \right]$.

O software *SRIM* (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [32], já mencionado anteriormente, utiliza o método de Monte Carlo para a determinação da secção eficaz de paragem. A perda de energia associada a um alvo com mais de um elemento é definida pela

regra de *Bragg* [31]. Tendo o composto dois elementos A e B, cuja estequiometria é dada pelos índices m e n , então a secção eficaz de paragem do composto é dada por:

$$\varepsilon^{AmBn} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad \text{Eq.4.11}$$

Para se obter uma análise em profundidade é necessário conhecer a diferença de energia depositada num detetor por uma partícula dispersa a determinada profundidade x , ou seja, a diferença de energia entre E_i e kE_0 que é dada por:

$$\Delta E = [\varepsilon]Nx = [S]x \quad \text{Eq.4.12}$$

Onde $[S]$ é denominado o fator de perda de energia e definido por:

$$[S] = \left[k \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{1}{\cos\theta_1} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \frac{1}{\cos\theta_2} \right] \quad \text{Eq.4.13}$$

e para a relação envolvendo a secção eficaz utiliza-se ε igual a:

$$[\varepsilon] = \left[k\varepsilon_{in} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{1}{\cos\theta_1} + \varepsilon_{out} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \frac{1}{\cos\theta_2} \right] \quad \text{Eq.4.14}$$

Dispersão nas perdas de energia

Devido a flutuações estatísticas no processo de perda de energia, partículas incidentes idênticas e com a mesma velocidade possuem diferentes energias após atravessarem uma espessura Δx de um alvo homogêneo. A dispersão na perda de energia estabelece limites físicos para a precisão em profundidade dos espectros de retrodispersão e é expressa por [31],

$$(\delta\Delta E)^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 N Z_2 \Delta x \quad \text{Eq.4.15}$$

Espectro de energia de filmes com multicamadas

A análise em RBS de uma amostra com multicamadas deve ser dividida em duas partes: na primeira parte analisa-se a camada superior da amostra; e na segunda parte analisam-se as restantes camadas sob a camada da superfície. O espectro de retrodispersão da camada superior só é afetado pelas camadas inferiores no caso de sobreposição de espectros, como mostra a Figura 4.9. Para os restantes filmes, a camada superficial pode ser vista como um amortecedor, que reduz a energia do projétil e reduz a energia das partículas que escapam ao detetor. A amostra representada consiste num filme A no topo de um filme B depositado num substrato S. Em espectrometria de retrodispersão, a situação é mais favorável quando o elemento A é mais pesado do que o B (massa dos átomos), e o material B é mais pesado do que o S. O sinal correspondente ao elemento da superfície da amostra, neste caso A, surge na sua respetiva barreira de energia $k_A E_0$. No entanto, os sinais correspondentes às

camadas inferiores aparecem desviados para energias menores. Isto ocorre devido à energia perdida das partículas incidentes na camada superficial e restantes camadas até chegar ao substrato, elemento este, com o maior desvio relativamente ao valor da sua barreira $k_s E_0$. Na Figura 4.9. b) pode-se observar que a camada B tem uma espessura maior que no exemplo a), enquanto a espessura de A é fixa, de modo que a largura do sinal de B aumenta e a distância entre A e B diminui. Chega a um ponto em que a margem inferior de energia do sinal B funde-se com a extremidade de alta energia do sinal A, que se irá refletir na sobreposição dos sinais de A e B. As condições em que essa sobreposição de sinais ocorre depende da energia da partícula incidente, da espessura dos filmes e do fator cinemático dos elementos constituintes da amostra [31].

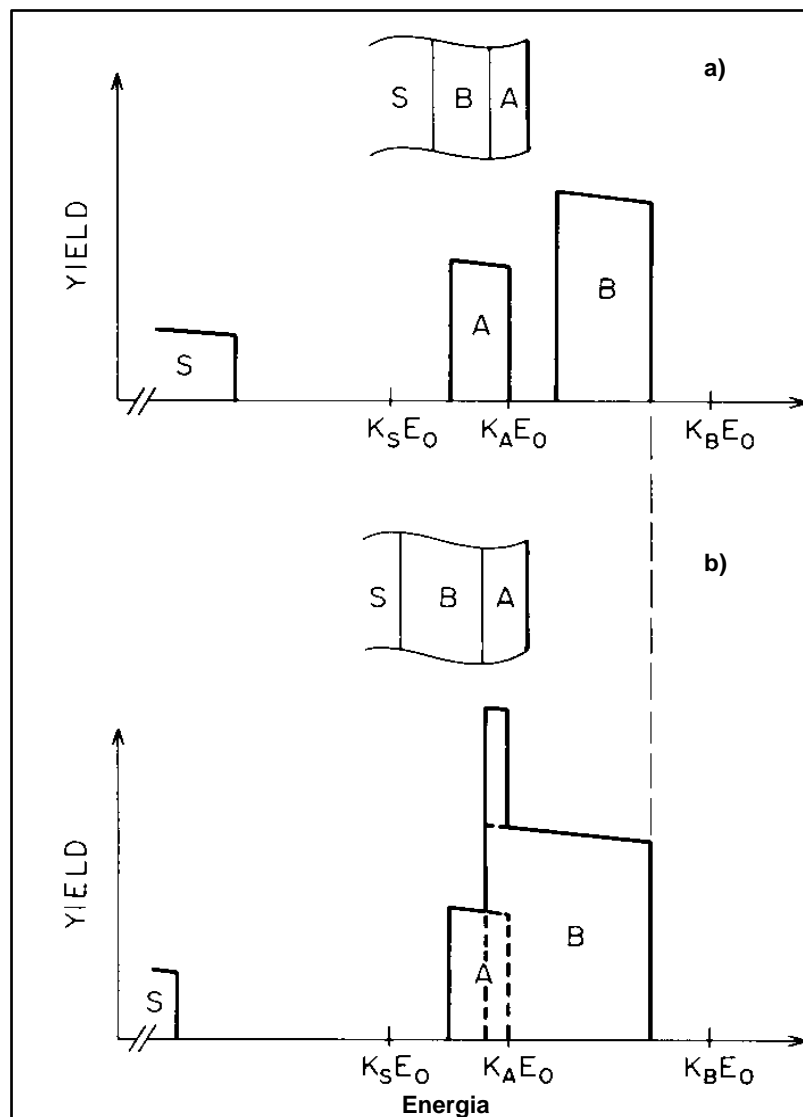


Figura 4.9 a) Representação esquemática de um espectro de RBS de um filme com duas camadas sobre um substrato S. O elemento B é o mais pesado, A é intermédio e o S é o mais leve; b) Espectro RBS para uma amostra onde a camada B é mais espessa que em a) [31].

4.3.1.1. Procedimento experimental de RBS

Neste trabalho foi utilizado o acelerador *Van de Graaff* de 2,5 MV de tensão máxima, situado no LATR em Sacavém [29]. É composto por três linhas experimentais utilizadas nas técnicas de feixe de iões mais relevantes como, RBS, PIXE, NRA e canalização iónica, representado na Figura 4.10.

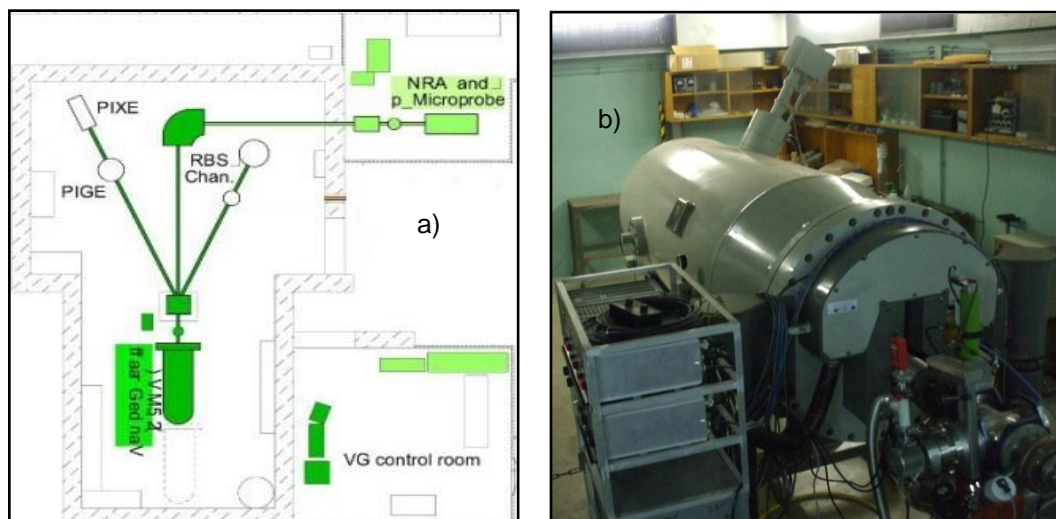


Figura 4.10 a) Planta da sala do acelerador Van de Graaf [6]; b) Fotografia do acelerador de *Van de Graaf*.

Utilizou-se a linha RBS/C para a análise das quatro amostras. O acelerador eletrostático *Van de Graaff* produz um feixe de H^+ ou de He^+ com uma energia máxima de 2,5 MeV. Neste caso foi utilizado um feixe de prótons de H^+ com uma energia de 2 MeV. É operado a partir de uma sala de controlo (*VG control room*) e é constituído por uma correia isolante com borracha e seda que realiza o transporte de cargas, o que permite criar a alta tensão; uma fonte de iões para a ionização do gás; um campo eletrostático de modo a acelerar os iões e um campo magnético para deflectir o feixe para as linhas experimentais; entre outros componentes explicados em detalhe na literatura [31]. A câmara de RBS possui geometria IBM, de modo que o feixe incidente e os detetores se encontram no mesmo plano horizontal. Dentro da câmara encontram-se três detetores de estado sólido com um pré-amplificador em cada, posicionados nos ângulos $+165^\circ$ (RBS 1), -140° (RBS 2) e -165° (ERD) relativamente à incidência do feixe. Os detetores são constituídos por um cristal de silício e têm uma área eficaz de 1 cm^2 . A resolução em energia dos detetores é de 12 keV para o posicionado a -140° e de 15 keV para $\pm 165^\circ$, de modo que pode-se discriminar uma diferença de massa de $\Delta M_2 = 2$ u.m.a. A amostra foi montada a 10 cm de distância do detetor e o alvo foi polarizado positivamente com uma tensão de 100 V.

Quando as partículas do feixe incidente atingem a amostra, 1 em cada 10000 partículas é retrodispersa, de forma que a grande maioria permanece dentro da amostra. Das partículas retrodispersas, uma parte destas atinge o detetor que produz um impulso processado por um analisador multicanal. O analisador qualifica a amplitude do sinal e faz

corresponder a um determinado canal. Obtêm-se deste modo os dados apresentados em espectros de contagens (*Yield*) no eixo Y em função de canal ou energia no eixo X.

4.3.2. PIXE

A técnica PIXE (acrônimo para *Particle Induced X-ray Emission*) é uma técnica analítica baseada na emissão de Raios-X característicos dos elementos presentes na amostra, proposta em 1970 por *Johansson et al.* [35]. Quando um feixe de partículas carregadas, geralmente prótons ou partículas alfa com energia na ordem do MeV, incide numa amostra, ocorre transferência de energia que provoca uma ionização das camadas eletrônicas internas do material e a injeção de elétrons. Os átomos excitados retornam ao seu estado fundamental através de uma série de transições de elétrons das camadas externas que tendem a ocupar as lacunas das orbitais internas. Nesta transição entre camadas pode ocorrer a emissão de Raios-X característicos do átomo. O espectro de Raios-X é determinado pelas transições nos níveis de energia dos elétrons nos átomos, originando um número de série que depende da camada final, como se pode observar na Figura 4.11. Por exemplo, se a transição ocorre da camada L para a K denomina-se transição $K\alpha$, mas por outro lado se a lacuna se encontra na camada L e a transição ocorre da camada M para a L, denomina-se transição $L\alpha$ e assim sucessivamente de acordo com as transições permitidas.

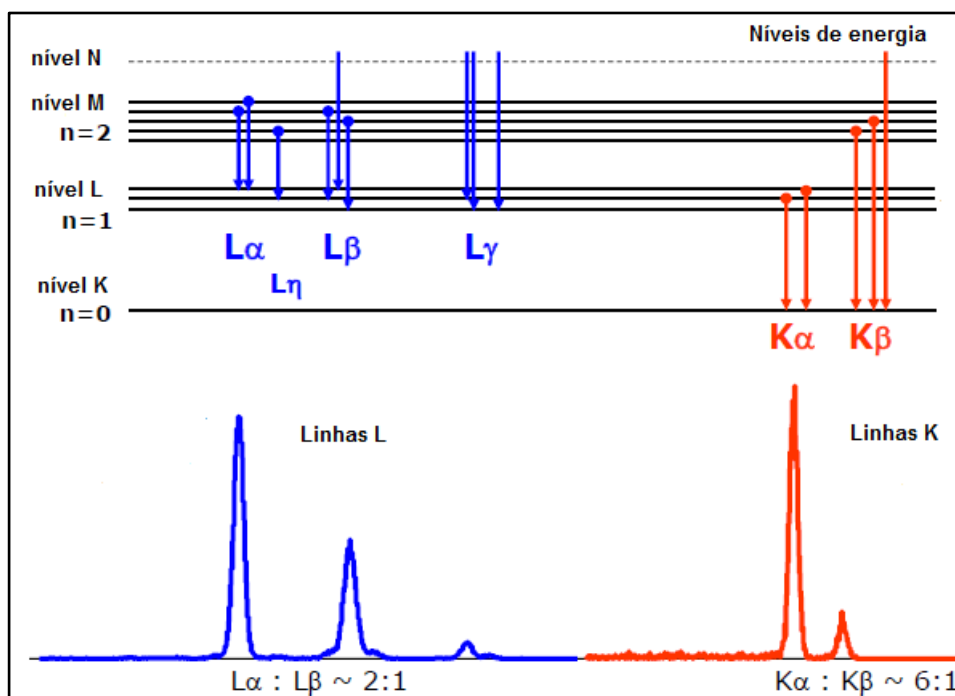


Figura 4.11 Ilustração de algumas transições possíveis quando obtém-se a energia característica de raio-X e a sua correlação com as linhas espectrais obtidas em PIXE, adaptada da referência [36].

Os Raios-X são detetados por um detetor de Si (Li) arrefecido com azoto líquido, de modo a diminuir a excitação dos átomos e os pares elétron-lacuna. O sinal é armazenado num

analisador multicanal. Esta técnica é um processo não destrutivo e permite identificar e quantificar elementos com $Z > 10$, visto que as características do detetor não permitem detectar elementos químicos que possuam baixa eficiência de detecção. O arranjo experimental utilizado em PIXE é praticamente o mesmo que o usado em RBS, com a diferença que em PIXE utiliza-se um detetor de Raios-X e não um detetor de partículas e pode-se ainda usar um filtro de Raios-X entre a amostra e o detetor, de modo a evitar a entrada de partículas espelhadas no detetor. As constantes fundamentais no conhecimento de PIXE dependem essencialmente da montagem experimental, do número de Raios-X detetados e do rendimento efetivo, que serão explicados resumidamente. De modo a calcular-se o número de Raios-X detetados na análise de um filme fino, utiliza-se a seguinte expressão [37],

$$N_x(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_x \xi T t_z \frac{Q}{qe} \quad \text{Eq.4.16}$$

onde Ω é o ângulo sólido do detetor, σ_x é a secção eficaz de produção de Raios-X característicos, ξ é a eficiência do detetor, T é a transmitância para Raios-X, t_z é o número de átomos da espécie química Z presente na amostra por unidade de área, Q é a carga coletada, q é o estado de carga da partícula incidente e e é a carga do elétron. Reescrevendo a equação anterior obtêm-se o rendimento efetivo para Raios-X em (at/cm^2) por unidade de carga incidente [37],

$$Y_{ef}(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_x \xi T \frac{1}{qe} \quad \text{Eq.4.17}$$

Sabendo o número de Raios-X detetados, a carga utilizada e o rendimento efetivo facilmente se obtém a concentração elementar na amostra através da equação [37],

$$t_z = \frac{1}{Y_{ef}} \left(\frac{N_x}{Q} \right) \quad \text{Eq.4.18}$$

As linhas espectrais ou picos são identificados através da leitura da energia diretamente no espectro, previamente calibrado com recurso a amostras conhecidas, no entanto é importante ter-se em consideração possíveis interferências de picos soma, picos escape e sobreposição de picos. Picos soma resultam da detecção simultânea de dois ou mais Raios-X em que a energia é a combinação linear das energias envolvidas. Picos escape resultam da detecção parcial do Raios-X incidente no detetor devido à fluorescência do cristal de Si. A sobreposição de picos é muito comum quando se analisa picos com energias muito próximas e deve-se a falta de resolução do detetor. No entanto, habitualmente recorre-se a programas de computador e bases de dados contendo informação sobre a energia e intensidade das linhas.

4.3.2.1. Procedimento experimental PIXE

Para as análises das amostras com a técnica PIXE foi utilizado a linha da microsonda do acelerador *Van de Graaff*, já explicado em 4.3.1.1, e situada no LATR em Sacavém [29]. Na Figura 4.12 é apresentada a fotografia da microsonda utilizada.

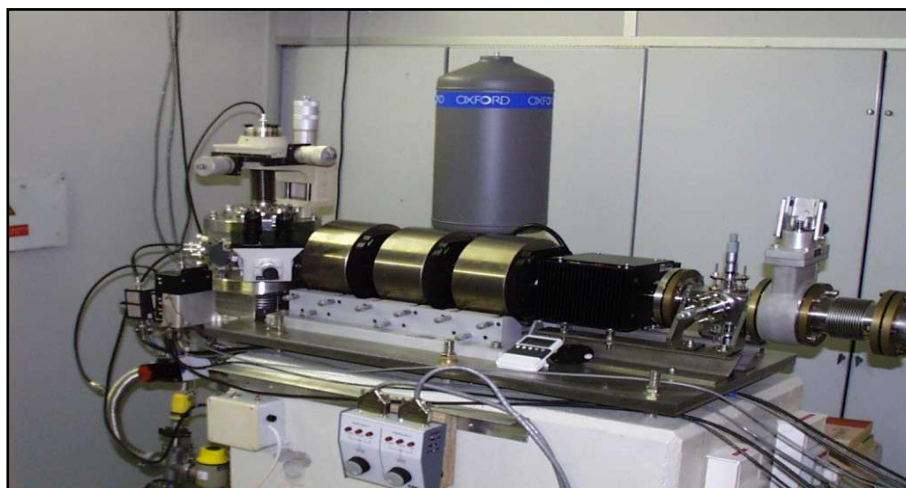


Figura 4.12 Fotografia da microsonda nuclear situada no Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação, do Campus Tecnológico e Nuclear [29].

Foi utilizado um feixe de prótons de H^+ com uma energia de 2 MeV. A câmara utilizada da linha da microsonda possui geometria IBM e um detetor de Si-Li a 45° relativamente a incidência do feixe. A resolução em energia dos detetores de Raios-X utilizados é 145 eV. A análise foi efetuada utilizando o programa DAN 32 [38] e a calibração do espectro em energia foi feita com base nos valores conhecidos dos picos de ouro.

4.3.3. Difração de Raio-X

A análise por difração de Raios-X (*XRD – X-ray Diffraction*) é uma técnica não destrutiva bastante utilizada, dado que é uma técnica rápida, simples e fiável, na identificação e caracterização de estruturas cristalinas em amostras sólidas com base no seu padrão de difração. O padrão de difração é a impressão digital de arranjos atômicos periódicos de um dado material. Se incidirmos um feixe de Raios-X num material cristalino, a radiação eletromagnética é difratada pelos planos dos átomos ou iões dentro do cristal. A difração de Raios-X (interferência construtiva) numa estrutura cristalina depende da diferença de caminho percorrido pelos Raios-X e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é descrita pela Lei de *Bragg*,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq.4.19}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é o número de ordem da difração e tem de ser um número inteiro, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de *Miller*) de uma estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos Raios-X. Na Figura 4.13 está representado o esquema da difração de Raios-X.

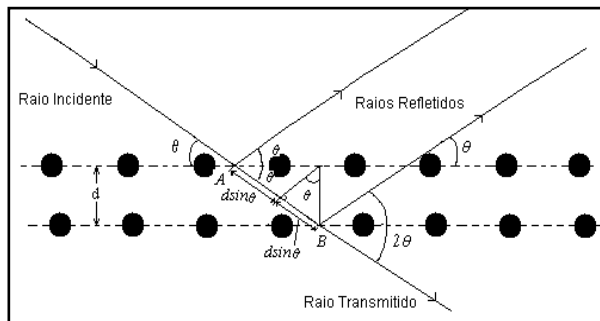


Figura 4.13 Esquema da difração de raio-X entre dois planos de uma estrutura cristalina.

A direção das possíveis difrações depende do tamanho e da forma da célula unitária do material. A intensidade das ondas difratadas depende do tipo e disposição de átomos na estrutura do cristal. No entanto, a maioria dos materiais não são constituídos por cristais simples, mas muitos cristais minúsculos orientados aleatoriamente que dão pelo nome de agregado policristalino. Com a análise por difração de Raios-X obtém-se a identificação dos materiais cristalinos numa amostra, informação sobre possíveis defeitos na estrutura cristalina e alterações de fase. A maior parte dos difractómetros de Raios-X utilizados atualmente são de geometria *Bragg-Brentano*, possuem goniómetros que permitem o movimento angular da amostra obtendo desta forma um varrimento angular de 0 a 180°. Comparando os picos a determinado ângulo e a energia com os dados tabelados obtém-se a identificação da estrutura dos compostos.

4.3.3.1. Procedimento experimental Difração de Raio-X

A qualidade cristalina das amostras foi investigada com um difractómetro de Raios-X *Bruker-AXS D8-Discover*, representado na Figura 4.14, equipado com uma fonte com ânodo de cobre utilizando as riscas $K_{\alpha 1,2}$, um colimador de espelho parabólico e um filtro de níquel. As medições foram realizadas com geometria 2θ de feixe paralelo usando uma fenda *Soller*, e com um ângulo de incidência de 2°. O varrimento foi realizado em toda a superfície das amostras.

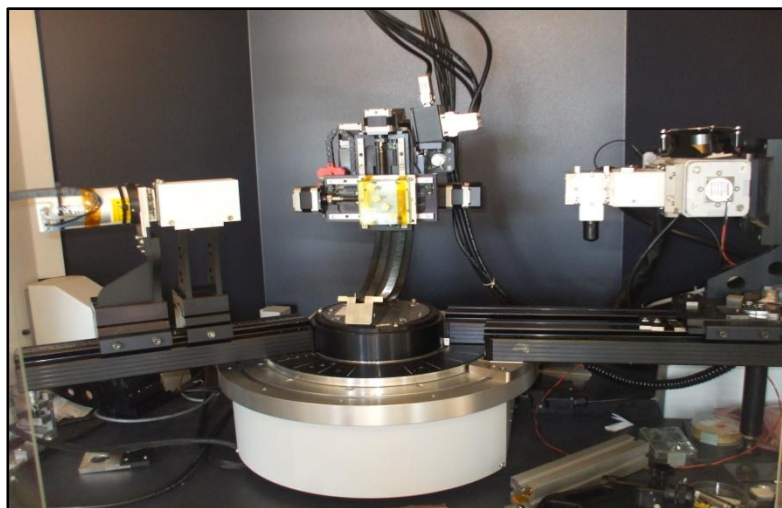


Figura 4.14 Fotografia do difractor utilizado, situado no LATR do Campus Tecnológico e Nuclear [29].

4.3.4. Espectrometria de massa de iões secundários por tempo-de-voo

A técnica ToF-SIMS (sigla de, *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) é uma técnica destrutiva de análise de superfícies, que combina a técnica espectrometria de massa de iões secundários (SIMS) com um analisador de massa, tempo de voo, que separa os iões de acordo com a sua massa. Nesta técnica a superfície de uma amostra é bombardeada com um feixe de partículas energéticas, geralmente iões primários (e.g. Ar^+ , Ga^+ , Cs^+), que ao atingir a superfície provoca a emissão de partículas secundárias provenientes da amostra, que podem ser eletrões, átomos neutros, moléculas, iões atómicos ou aglomerados de iões [39]. Apenas os iões secundários libertados da amostra são acelerados e analisados pelo espectrómetro de massa onde são separados de acordo com a razão massa/carga de cada espécie. Este processo, representado na Figura 4.15, fornece um espectro de massa da superfície da amostra e permite obter-se uma análise química detalhada. A energia típica do feixe primário é de 0.5 a 30 keV.

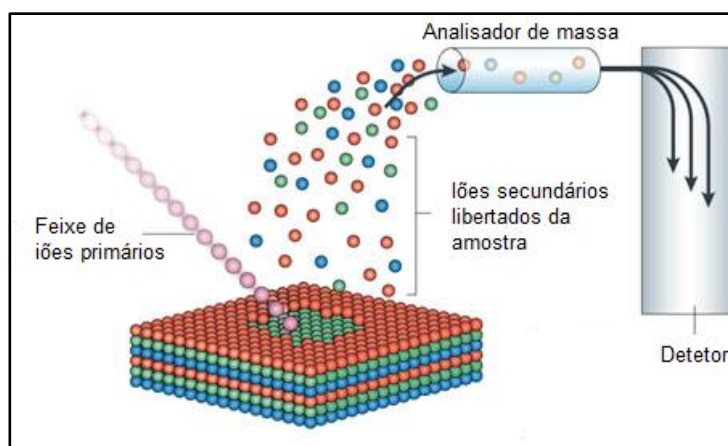


Figura 4.15 Representação esquemática do processo ocorrido em SIMS, adaptado de [40].

Um típico aparelho SIMS é constituído por: fontes de feixe primário para bombardear a amostra; um alvo ou amostra sólida; um sistema para coletar os iões secundários ejetados; um analisador de massa que faz a separação de partículas de acordo com as suas massas (quadrupolo, sector magnético ou tempo de voo); e um sistema de deteção de iões para converter a energia das partículas num sinal e gravar o sinal. O aparelho TOF-SIMS pode operar em três modos diferentes, SIMS estático, SIMS dinâmico e SIMS imagem. No modo SIMS estático é utilizada uma densidade de iões primários baixa, menor do que 10^{13} iões/cm², de modo a que a área onde ocorre o impacto quase não é danificada e obtém-se uma análise espectral sem alterar a superfície da amostra. Pelo contrário, no modo SIMS dinâmico a densidade de iões primários é elevada o que provoca uma maior taxa de erosão e permite obter uma análise da concentração em profundidade [41]. No modo SIMS imagem a análise é feita ponto a ponto, onde cada ponto representa o valor do sinal SIMS de uma determinada espécie o que resulta numa representação superficial da espécie, imagem química [39].

4.3.4.1. Procedimento experimental de SIMS

De modo a determinar o perfil em profundidade e a composição da amostra foi utilizado o aparelho TOF-SIMS do Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo do Grupo de Ciência de Superfícies e Tecnologia de Vácuo do CEFITEC [42], que consiste em um analisador VG IONEX IX23LS do tipo *Poschenreider*. Este dispositivo, representado na Figura 4.16, pode operar em três modos: SIMS estático, SIMS dinâmico e SIMS imagem e contém duas fontes de iões: uma fonte de gálio de metal líquido e uma fonte de gás (duoplasmatrão). A fonte de gálio é utilizada para adquirir espectros (positivos e negativos) e imagens. A fonte de gás é utilizada para o perfil em profundidade. Para detetar os iões utiliza-se um detetor de placa de microcanais (MCP, *Microchannel plate detector*), cujos sinais são amplificados e discriminados antes de serem enviados para o conversor tempo-digital. Os dados experimentais são enviados para o computador e o processamento de dados é feito por um aplicativo desenvolvido em *LabVIEW* [39].

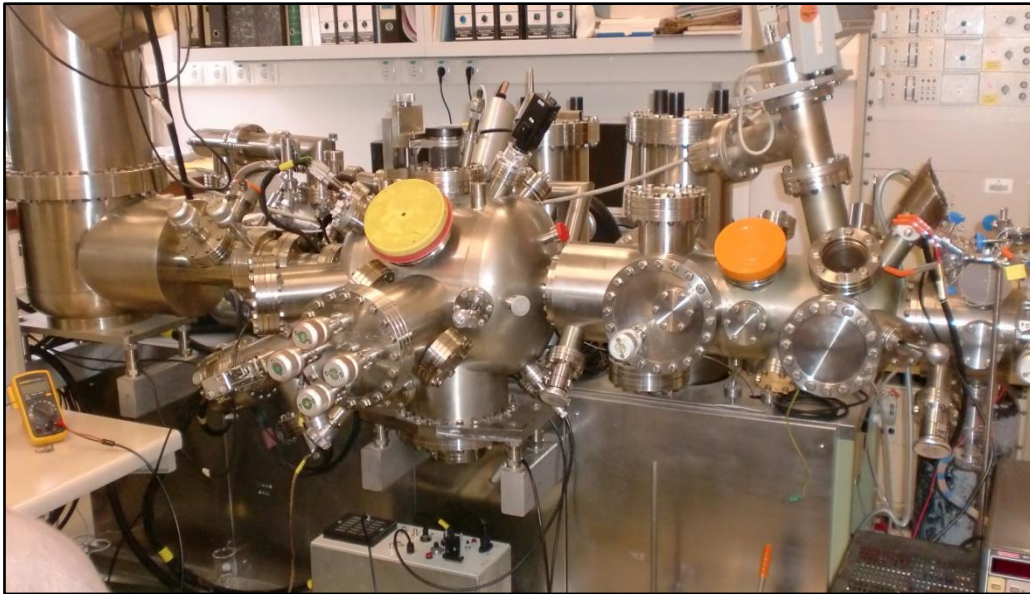


Figura 4.16 Fotografia do aparelho TOF-SIMS situado no Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo da UNL – FCT [42].

Capítulo 5 - Resultados

Um dos objetivos deste trabalho é investigar o efeito resultante da implantação iônica de hólmio (Ho) e érbio (Er) em filmes finos de ouro, de modo a verificar se a conjugação destes materiais poderá ser usado como absorvedor do microcalorímetro. Para tal, é necessário efetuar o estudo das propriedades dos filmes finos de ouro implantados usando doses e características de zona de implantação de acordo com o plano e metodologia estabelecidas no projeto MARE. A implantação de hólmio e érbio metálico, não radioativo, foi realizada recorrendo à técnica de implantação iônica. O estudo foi realizado em quatro amostras implantadas com diferentes concentrações de ^{163}Ho e ^{162}Er . Para tal, foram utilizadas diferentes técnicas baseadas na interação de um feixe de partículas com a matéria. Os filmes foram analisados por espectrometria de retrodispersão de *Rutherford* (RBS), técnica PIXE (*Particle induced X-Ray emission*), espectrometria de massa por iões secundários (SIMS) e difração de Raios-X.

5.1. Implantação iônica

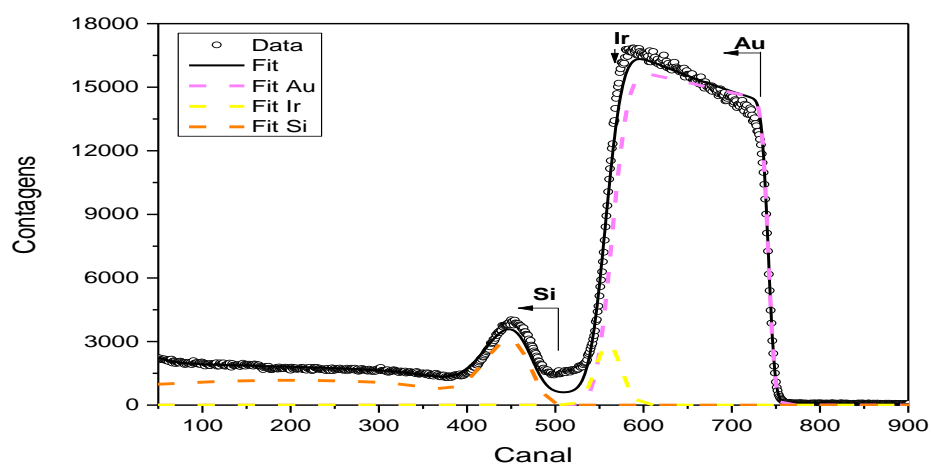
O processo de implantação foi efetuado em três partes: uma das amostras foi implantada só com Ho^{2+} , duas amostras foram implantadas em simultâneo com Er^{2+} e por último, numa das amostras implantadas com Er^{2+} foi implantado Ho^{2+} . A implantação foi realizada com uma energia de 250 keV e à temperatura ambiente. Na Tabela 5.1 estão descritos os principais parâmetros utilizados na implantação das amostras.

Tabela 5.1 - Parâmetros principais da implantação de Ho, Er e Ho + Er nas amostras.

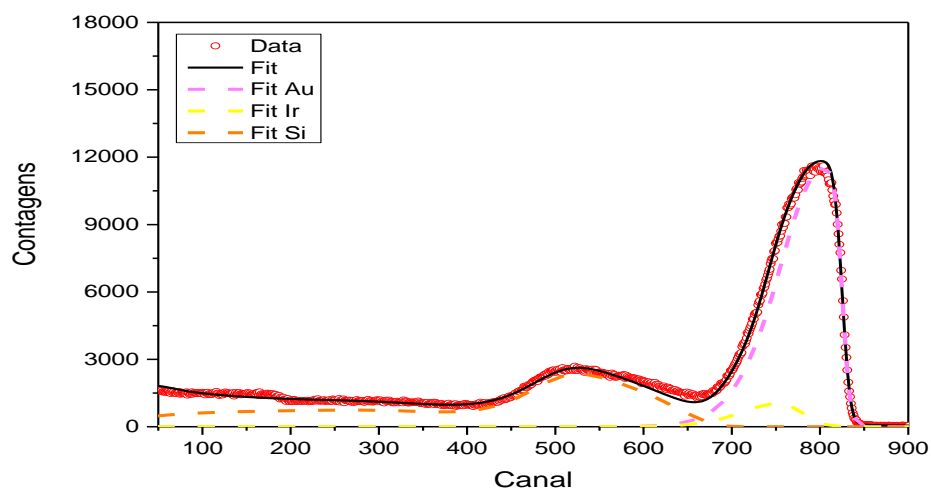
Amostra	1	2	3	4
Substância implantada	-----	Ho	Er	Ho + Er
Tempo de implantação	-----	02h33m	05h04m	08h54m
Fluência (at/cm^2)	-----	8×10^{16}	5.7×10^{16}	$2.4 \times 10^{16} + 5.7 \times 10^{16}$
Corrente (μA)	-----	25	20	20 + 20
Densidade de Potência (W/cm^2)	-----	1.389	0.5	0.278 + 0.5

5.2. Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford

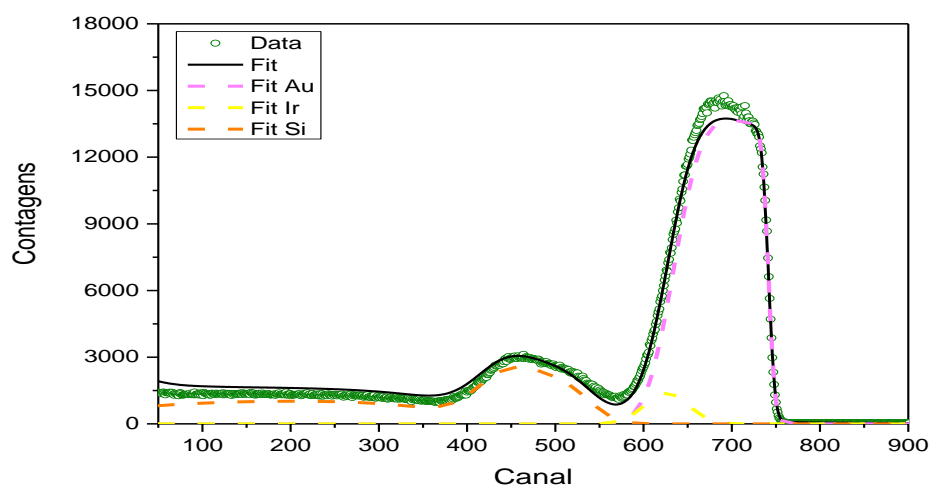
Foi utilizada a técnica de RBS de modo a determinar a composição das amostras e estudar os perfis elementares de concentração em profundidade. As medições foram efetuadas com um feixe de prótons de hidrogénio e com uma energia de 1.94 MeV. Os espectros de RBS obtidos para as quatro amostras estão representados na Figura 5.1. O perfil da concentração em profundidade das amostras foi efetuado através do ajuste dos dados experimentais utilizando o programa de simulação *IBA DataFurnace NDF v9.6a* [43].



Amostra 1 - Espectro da amostra de referência



Amostra 2 - Espectro da amostra com Ho



Amostra 3 - Espectro da amostra com Er

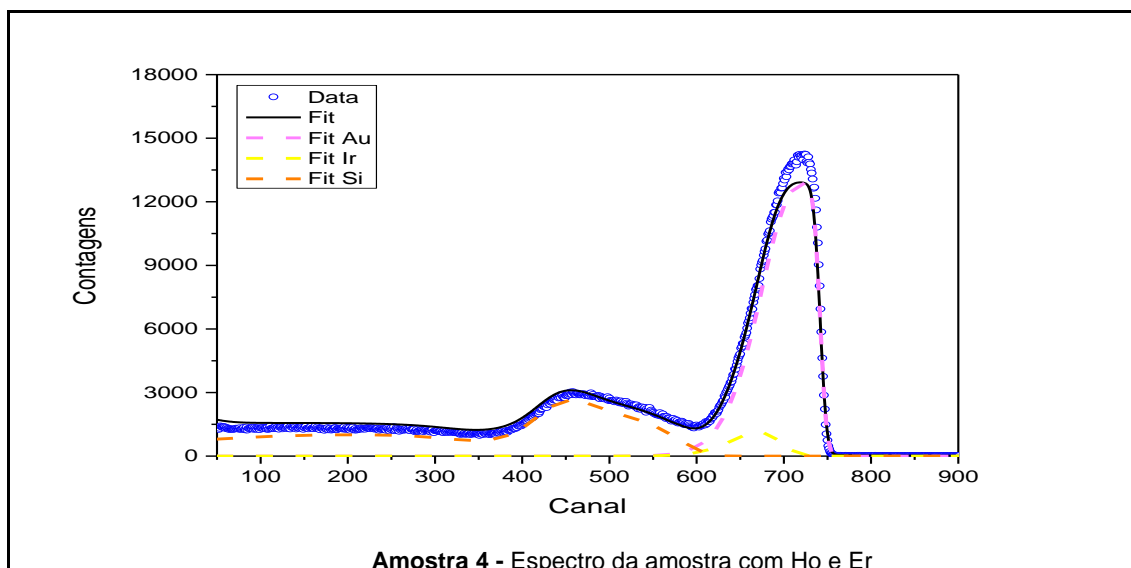


Figura 5.1 Espectros de RBS das quatro amostras, com a representação dos ajustes aos três elementos constituintes das amostras, Au (linha rosa), Ir (linha amarela) e Si (linha laranja), determinados com o programa de simulação NDF [43].

Em cada espectro estão representados os dados obtidos experimentalmente e os ajustes efetuados pelo programa, tendo em conta os seguintes elementos da amostra: o substrato de silício, a camada de irídio e a camada de ouro. Como se pode observar na Figura 5.1, nos espectros experimentais não é possível distinguir a barreira que delimita o perfil da camada de irídio. Este facto deve-se à proximidade entre a massa atómica do ouro e do irídio, 197 u e 192 u respetivamente, e devido à quantidade de ouro ser muito superior à de irídio, o que provoca uma sobreposição do ouro no local onde deveria estar visível a barreira de irídio. O hólmio e érbio também não são detetados, dado que as suas barreiras também se sobrepõem. Observou-se ainda uma redução da espessura do ouro nas três amostras implantadas através da diminuição da largura do perfil da camada de ouro, assim como a ocorrência de difusão entre a camada de silício e a camada de irídio/ouro, visível através do alargamento do pico de silício e através da diminuição do número de contagens. Estas diferenças são mais evidentes na Figura 5.2. Na Figura 5.2 apenas são comparadas as 3 amostras que foram analisadas ao mesmo tempo e com os mesmos parâmetros. A amostra 2 foi analisada primeiramente devido a observação de uma alteração na superfície da amostra, o que levou a uma revisão do valor da fluência para as restantes implantações.

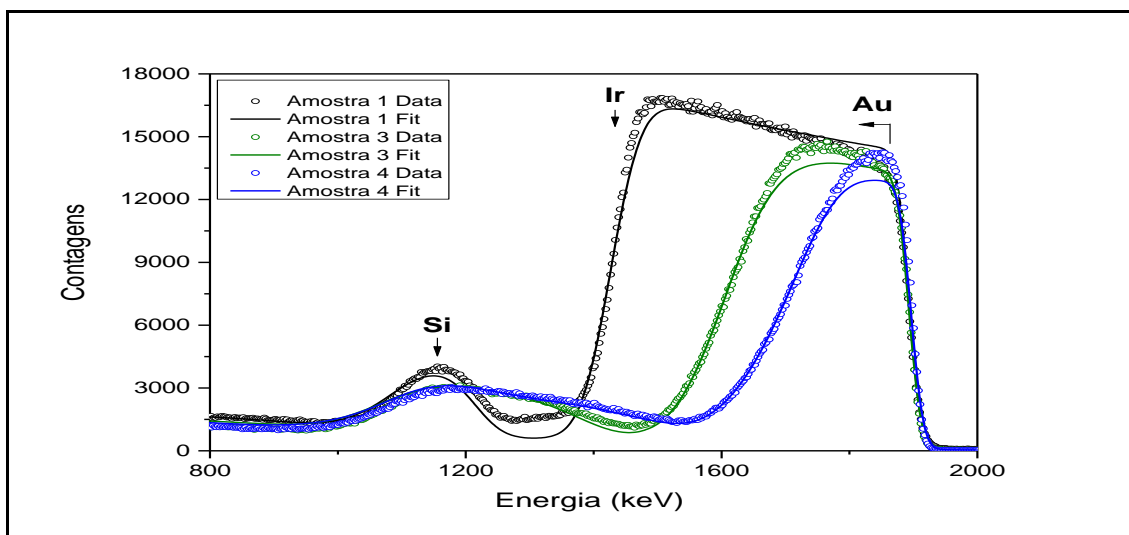


Figura 5.2 Espectros RBS representados em contagens em função da energia (keV), de 3 das 4 amostras analisadas.

A espessura da camada de Ir/Au foi determinada através do ajuste aos dados experimentais que se pode ver na Figura 5.3. No entanto, sendo a quantidade de ouro muito superior à de irídio e sabendo que a espessura deste é de aproximadamente 70 nm, foi calculada uma distribuição de espessura tendo em conta um valor fixo de 70 nm para a camada de Ir sendo o restante material assumido como ouro. Da observação do gráfico, constata-se que a amostra mais espessa é a amostra 1, seguida da amostra 3, amostra 4 e por último, a menos espessa, a amostra 2.

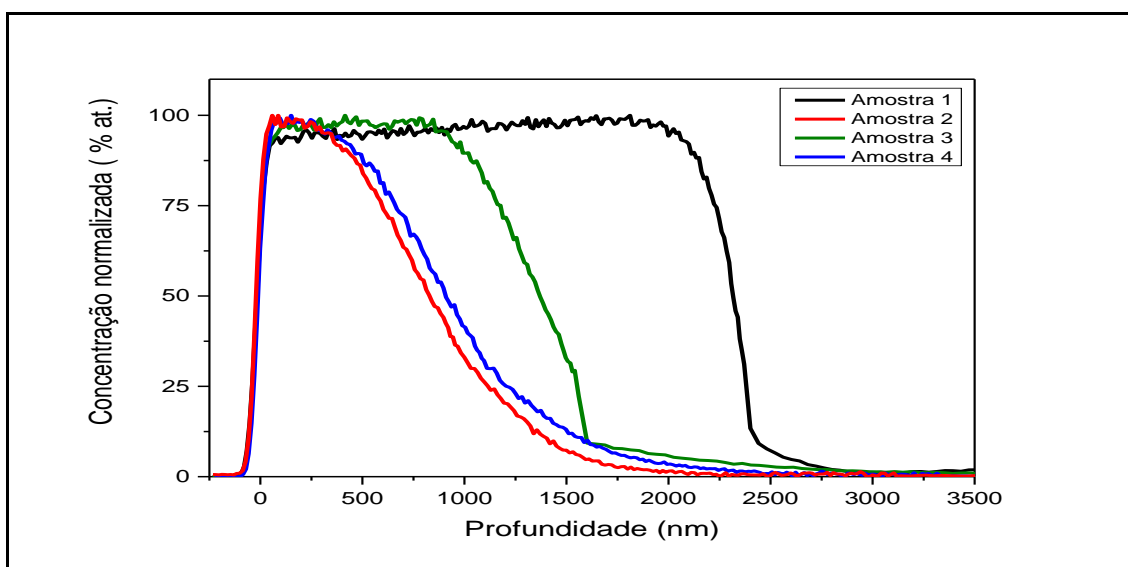


Figura 5.3 Concentração normalizada em função da Profundidade (em nm) das 4 amostras, determinado pelo ajuste obtido pelo NDF [43].

Os resultados do ajuste a uma distribuição de espessura encontram-se representados na Tabela 5.2, bem como o desvio padrão calculado com o NDF [43]. O desvio padrão do ouro, a nível físico, significa a rugosidade da superfície das amostras. A espessura média da camada Au/Ir tem em conta os 70 nm de irídio, como se referiu anteriormente.

Tabela 5.2 - Valores da espessura média da camada Au/Ir e respetivo desvio padrão, obtido com o programa de simulação NDF [43].

Amostra	Espessura média da camada Au/Ir (nm)	Desvio padrão do Au (nm)
1 - Ref	2305	0,5
2 - Ho	898	351
3 - Er	1481	286
4 - Ho + Er	1032	373

Dos valores obtidos, representados na Tabela 5.2, estimou-se uma redução na espessura do ouro de 61% para a amostra 2, 36% para a amostra 3 e 55% para a amostra 4. Concluiu-se que a amostra 2 foi a mais afetada devido à sua implantação ter sido efetuada com uma densidade de potência e corrente superior. No entanto, a amostra com maior rugosidade é a amostra 4 que foi implantada duas vezes, com hólmio e érbio, tendo por isso, sido exposta mais tempo ao processo de implantação que as restantes amostras.

5.3. PIXE

Foi utilizada a técnica PIXE de modo a determinar a composição das amostras, a concentração de hólmio e érbio presente nas amostras, bem como para confirmar a implantação destes elementos. As medições foram efetuadas com um feixe de prótons de hidrogénio e com uma energia de 2 MeV. A análise em PIXE foi obtida utilizando o programa DAN32 [38]. Os espectros de PIXE das amostras estão representados nas próximas figuras.

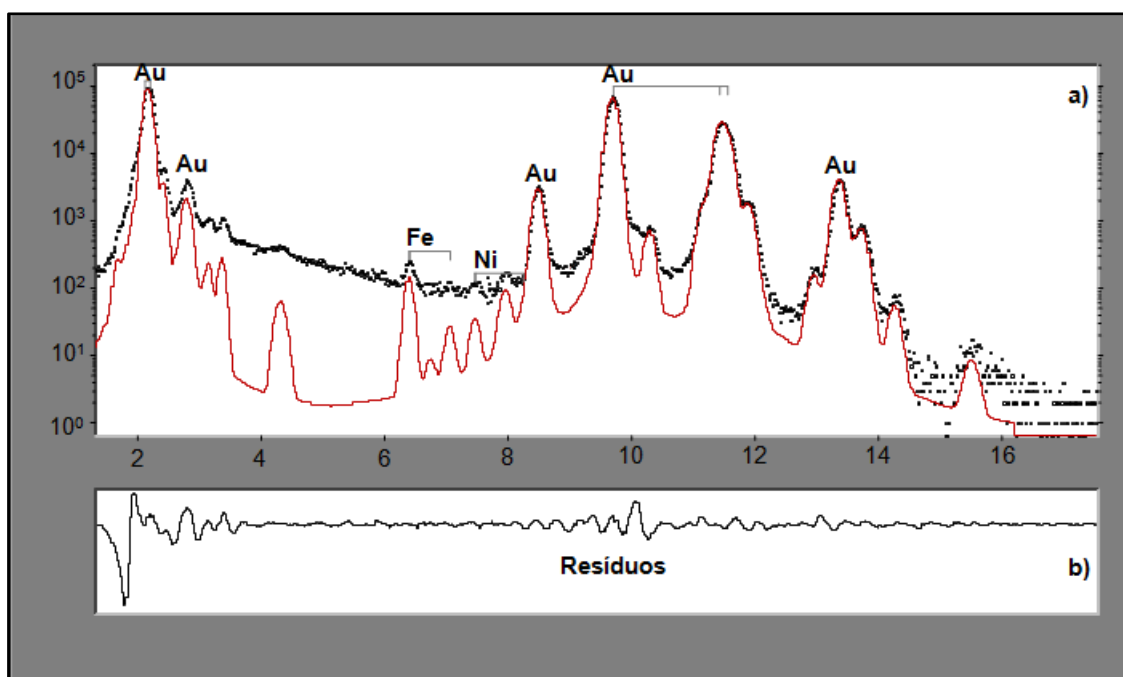


Figura 5.4 a) Espectro de PIXE da amostra 1 (contagens vs energia (keV)), com a identificação dos picos de Au, Fe e Ni; **b)** Espectro dos resíduos, quando o programa [2] faz o ajuste do espectro obtido e encontra o elemento correspondente correto, o espectro dos resíduos torna-se constante.

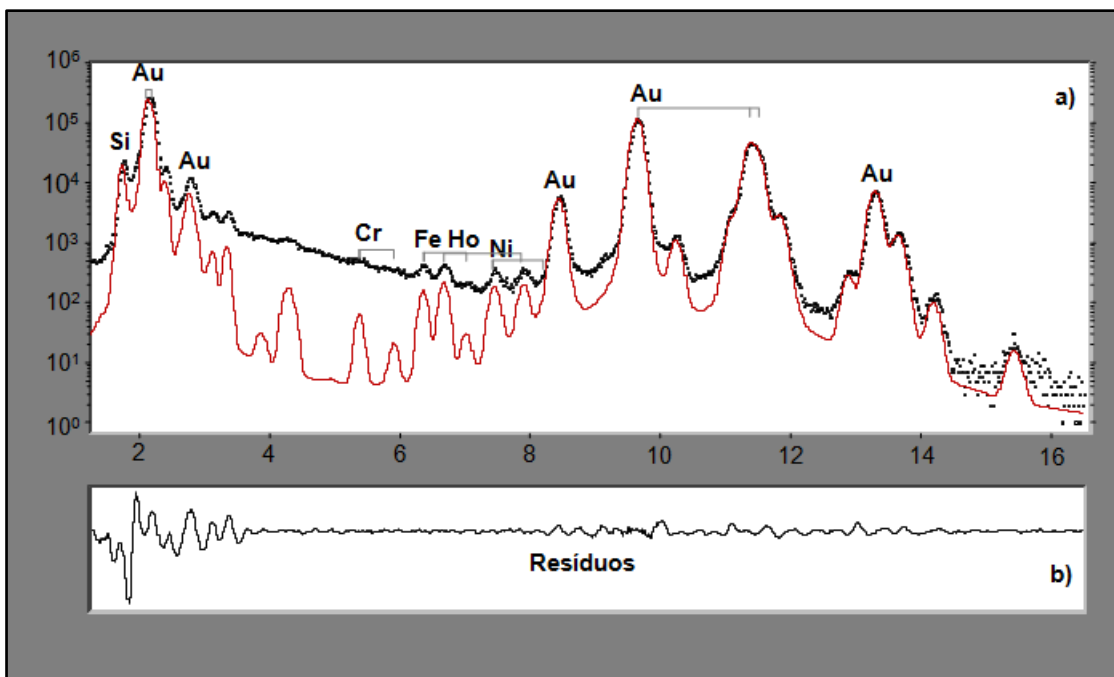


Figura 5.5 a) Espectro de PIXE da amostra 2 (contagens vs energia (keV)), com a identificação dos picos de Au, Fe, Ho, Si, Cr e Ni; **b)** Espectro dos resíduos.

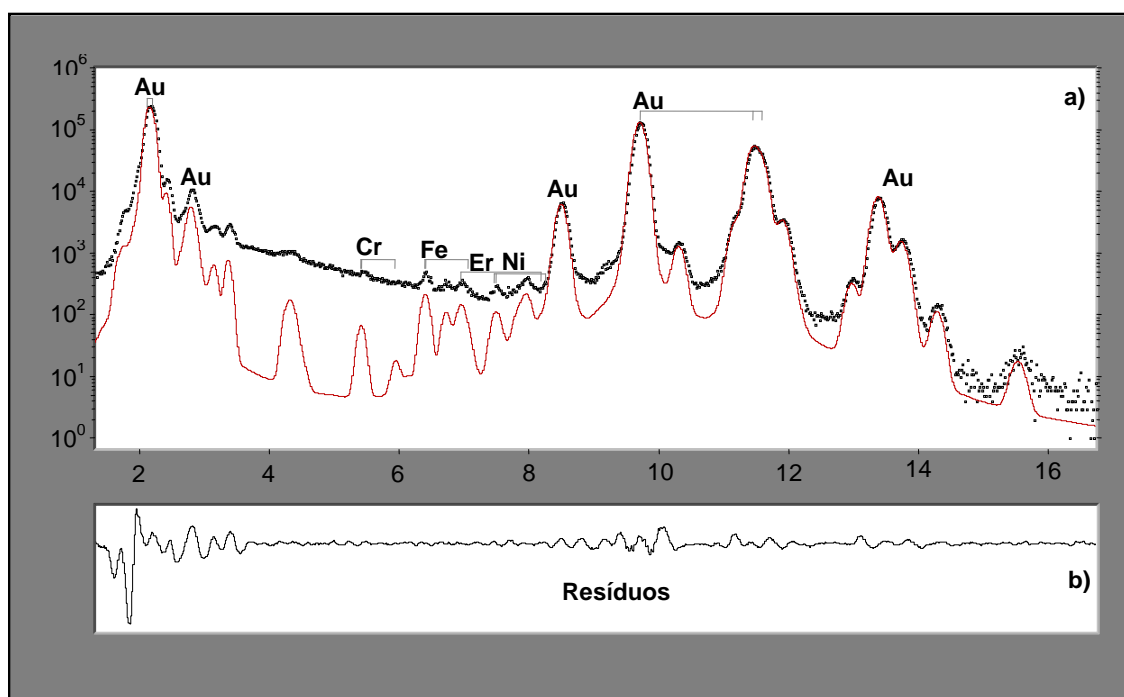


Figura 5.6 a) Espectro de PIXE da amostra 3 (contagens vs energia (keV)), com a identificação dos picos de Au, Fe, Er, Cr e Ni; **b)** Espectro dos resíduos.

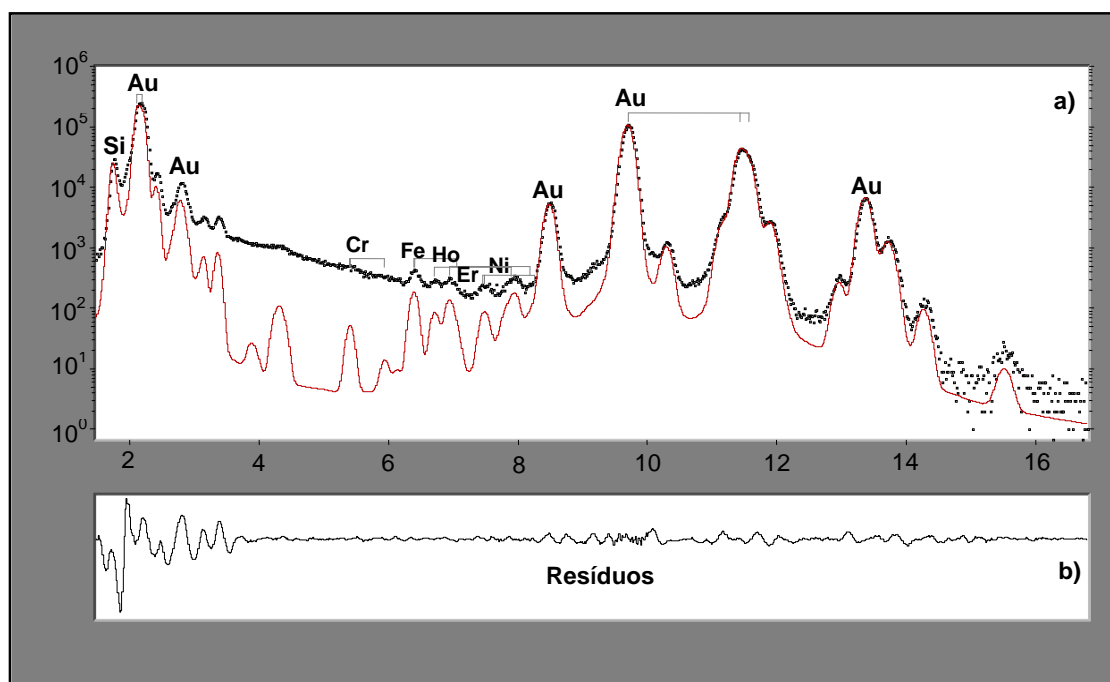


Figura 5.7 a) Espectro de PIXE da amostra 4 (contagens vs energia (keV)), com a identificação dos picos de Au, Si, Fe, Ho, Er, Cr e Ni; **b)** Espectro dos resíduos.

Comparando os resultados, observou-se o aparecimento de um dos picos característicos do silício, não detetado na amostra 1, de referência. Foi possível detetar o silício presente no substrato das amostras implantadas devido ao facto das amostras serem menos espessas, o que facilita a entrada dos prótons incidentes que são menos atenuados e por sua vez alcançam maior profundidade na amostra. Foram ainda detetados elementos resultantes de contaminação, tais como níquel, crómio e ferro provenientes da implantação das amostras, dado que, ao se efetuar o varrimento na amostra o feixe de partículas incide também no porta amostras, de aço, e podem ser emitidas partículas para a amostra.

Para avaliar a quantidade de hólmio e érbio presente nas amostras foi efetuado um ajuste pelo programa *DAN32* [38] de forma a obter dados característicos dos picos (i.e. altura e área) e estimar a concentração dos elementos. Na Tabela 5.3. encontram-se resumidos os dados obtidos do ajuste.

Tabela 5.3 - Características dos picos de hólmio e érbio presentes nas amostras

Amostra	Elemento	Altura do pico (U.A.)	Área (U.A)	Concentração (ng/cm ²)	Concentração (at/cm ²)
2	67 Ho L α	190.5	1857.1	291.5	10.6×10^{14}
3	68 Er L α	89.1	899.7	135.6	4.9×10^{14}
4	67 Ho L α	67.9	659.9	112.2	4.1×10^{14}
4	68 Er L α	119.3	1174.1	219.0	7.9×10^{14}

Todas as amostras foram implantadas com uma fluência na ordem de 10^{16} at/cm². No entanto, após a análise do espectro verificou-se que apenas ficou retida na amostra uma

fluência na ordem de 10^{14} at/cm², que é o valor previsto pelo código SRIM [32]. Constatou-se que a quantidade de hólmio e érbio contida nas três amostras é duas ordens de grandeza inferior à quantidade implantada. Este facto é importante porque significa que se deve alterar os parâmetros de implantação ou até mesmo utilizar outra técnica, de modo a alcançar amostras com maior quantidade de hólmio e érbio.

Na Figura 5.8, mostram-se novamente os resultados das contagens (em escala linear), em função da energia, onde se pode observar que os picos característicos mais relevantes são os de ouro e de silício, tal como esperado. O elemento irídio não é visível no espectro porque a sua posição se encontraria perto das riscas do ouro de modo que os seus picos característicos estão sobrepostos pelos do ouro, por este se encontrar em muito maior quantidade. Os picos de hólmio e érbio também não são visíveis por serem muito menos intensos, dado a quantidade presente nas amostras ser muito inferior à dos restantes elementos.

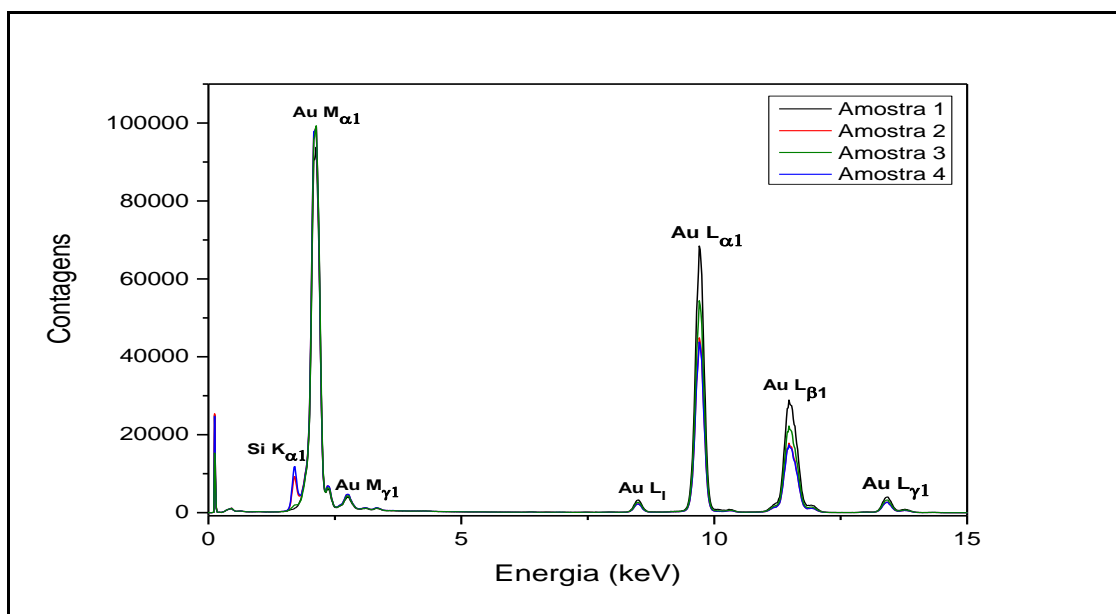


Figura 5.8 Espectros PIXE das quatro amostras analisadas, com a respetiva identificação dos picos. O primeiro pico no espectro, não identificado, refere-se a um sinal eletrónico do detetor usado para calibrar e estabilizar o sistema.

Com a utilização desta técnica além de se confirmar a presença dos elementos hólmio e érbio na amostra, obteve-se o valor da fluência implantada (concentração retida na amostra). Detetaram-se os elementos níquel, crómio e ferro, contaminantes provenientes da implantação. Constatou-se também que as amostras 2 (Ho) e 4 (Ho+Er) eram menos espessas devido à deteção do pico de silício, que não é detetado na amostra de referência e é menos evidente na amostra 3 (Er).

5.4. Difração de Raios-X

Foi utilizada a técnica difração de Raios-X de modo a verificar se a estrutura cristalina do ouro foi alterada devido à implantação. As medições foram efetuadas com um feixe de

Raios-X paralelo e com um ângulo de incidência de 2°. Na Figura 5.9 encontram-se os resultados obtidos da análise das quatro amostras.

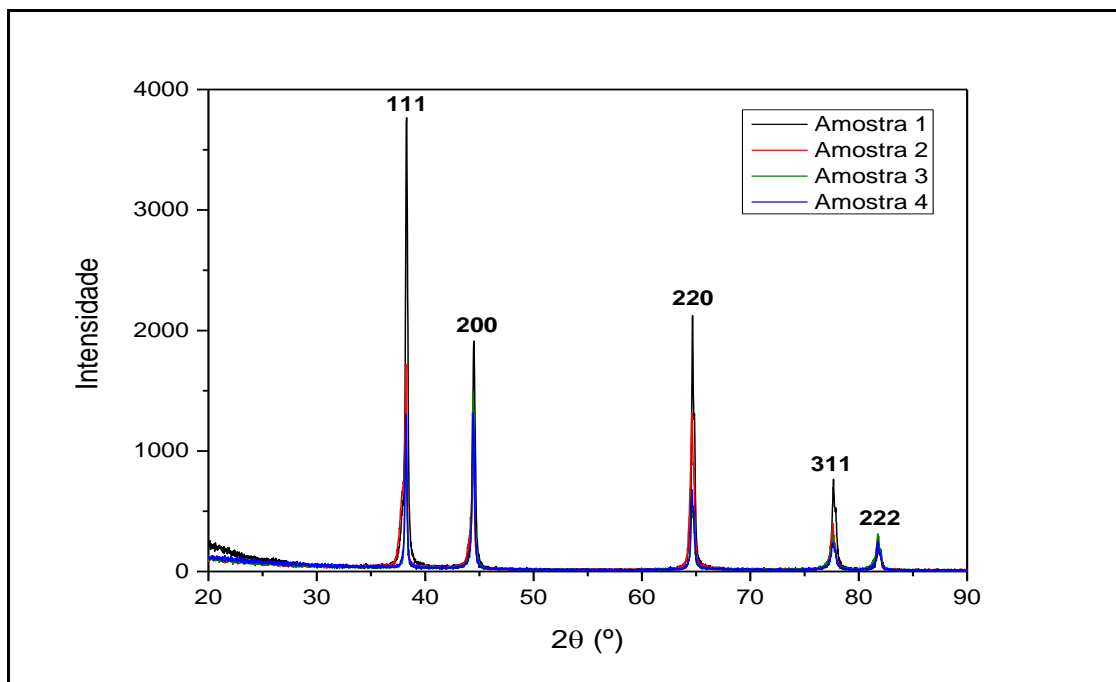


Figura 5.9 Espectro das quatro amostras com a identificação das direções cristalográficas dos picos característicos do ouro.

Compararam-se os resultados obtidos com o espectro de referência para o ouro, de forma a identificar a estrutura da amostra e fazer a respetiva identificação dos picos. Constatou-se que os cinco picos detetados nos ângulos de difração entre 20° a 90° pertencem a estrutura cristalina do ouro, de modo que não foi detetada qualquer outra estrutura cristalina. Observou-se no espectro uma deformação e um ligeiro deslocamento dos picos de difração, mais visível no pico posicionado no ângulo de difração 38°, representado na Figura 5.10. Este efeito deve-se a um aumento da rede da estrutura cristalina da amostra, provocado pela implantação. No entanto, não era esperado encontrar esta deformação nos picos da amostra 1, que não foi implantada. A deformação no espectro da amostra 1 deve-se a esta ter sido analisada primeiro em RBS, processo este, similar a uma implantação onde os prótons do feixe de análise ao atravessar a amostra ficam depositados na estrutura cristalina da amostra. Comparando a altura dos picos, é notória uma diminuição da intensidade que pode dever-se a danos estruturais no ouro ou devido a diminuição da quantidade de ouro nas amostras.

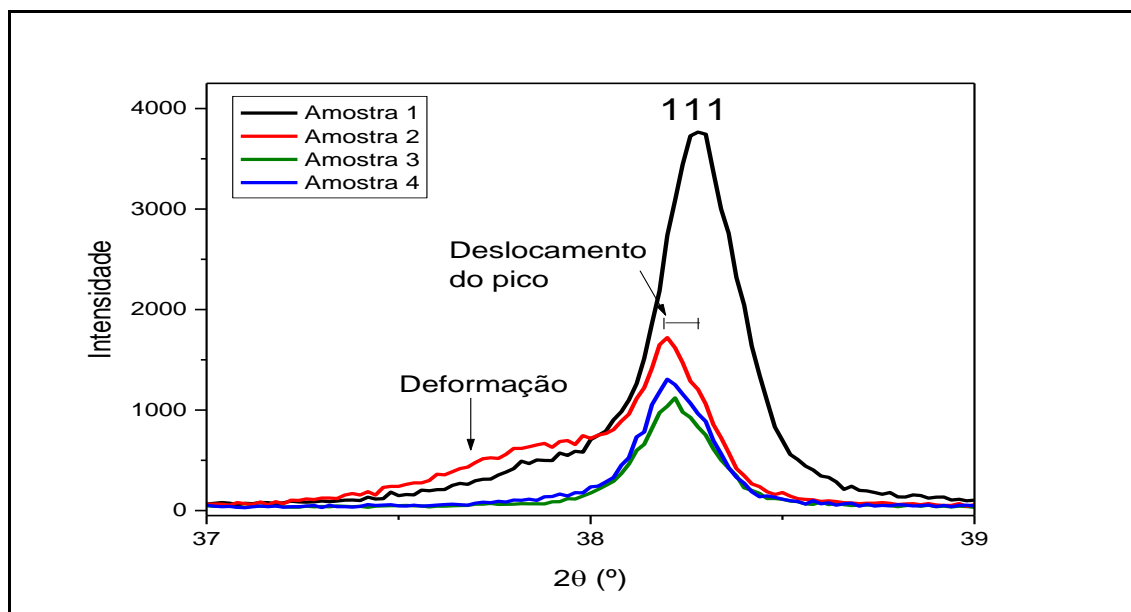


Figura 5.10 Ampliação do pico com direção cristalográfica [111], retirado do espectro mostrado na Figura 5.9.

Deste modo, com a utilização da técnica difração de Raios-X confirmou-se que a composição da estrutura do ouro não foi alterada, e constatou-se que houve uma deformação na rede cristalina devido ao processo de implantação.

5.5. Espectrometria de massa de íões secundários

Foi utilizada a técnica espectrometria de massa de íões secundários por tempo-de-voo, de modo a determinar o perfil em profundidade e composição da amostra. Utilizou-se o modo SIMS estático para a análise da amostra 1 e da amostra 4, de modo a identificar possíveis componentes provenientes da implantação. Os resultados da análise da amostra 1, amostra de referência, encontram-se nas Figuras 5.11 e 5.12, com o espectro de íões secundários carregados positivamente e negativamente respetivamente. Os espectros de massa são apresentados na forma de intensidade de pico em função da posição do pico (m/z). As medições foram efetuadas com um feixe de íões primários de gálio com uma energia de 15 keV e com uma corrente de 15 - 20 nA [44,45]. A identificação das massas e decomposição das amostras foi efetuada recorrendo ao programa DECO [46].

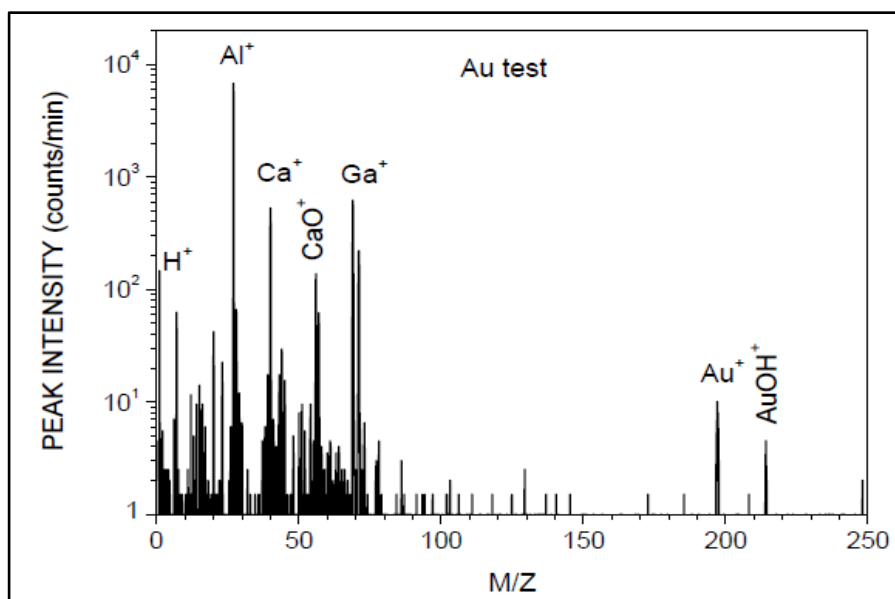


Figura 5.11 Espectro de iões positivos relativo a amostra 1, apresentado na forma de intensidade do pico (contagens por minuto) em função da posição do pico (m/z).

Como se observa na Figura 5.11, na análise da amostra 1 foi detetado hidrogénio, carbono, hidrocarbonetos, potássio, impurezas eletropositivas (lítio, sódio, alumínio, potássio e cálcio), gálio e ouro. O hidrogénio pode ser um contaminante do gás residual. O carbono é um contaminante comum de sistemas de vácuo, pode ser proveniente de lubrificadores utilizados no sistema, de bombas rotativas, do material de embalagem da amostra ou até de impressões digitais. O potássio e as impurezas são contaminantes da superfície da amostra. O gálio é proveniente da implantação que ocorre durante a análise devido ao feixe de iões utilizado. Na Figura 5.12, que apresenta o espectro de iões negativos, os maiores contributos são os picos de, oxigénio, hidrogénio, carbono e ouro.

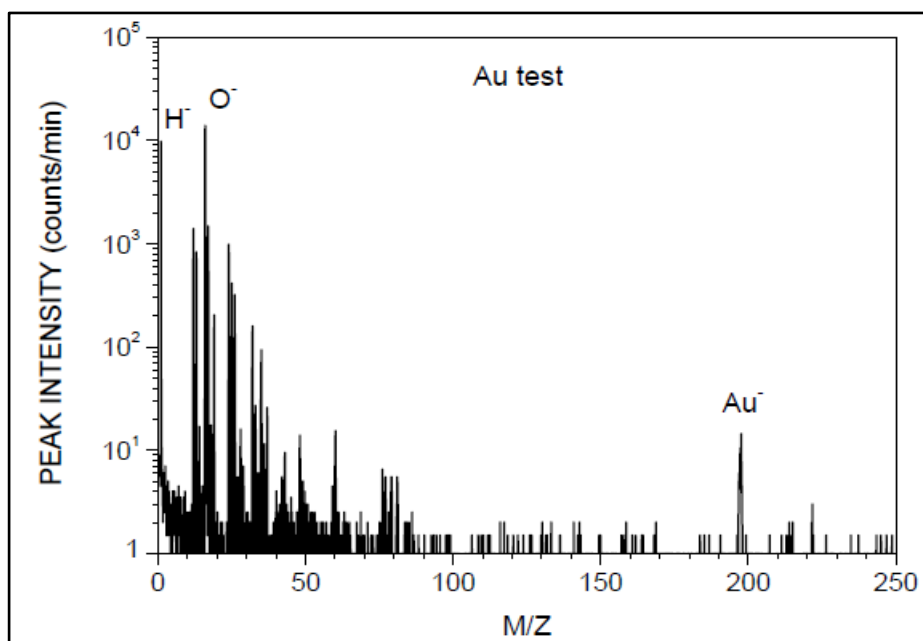


Figura 5.12 Espectro de iões negativos relativo à amostra 1.

Para avaliar as consequências da implantação e a contribuição das substâncias implantadas, obteve-se o espectro de massa de íons positivos da amostra 4, implantada com hólmio e érbio, representada na Figura 5.13.

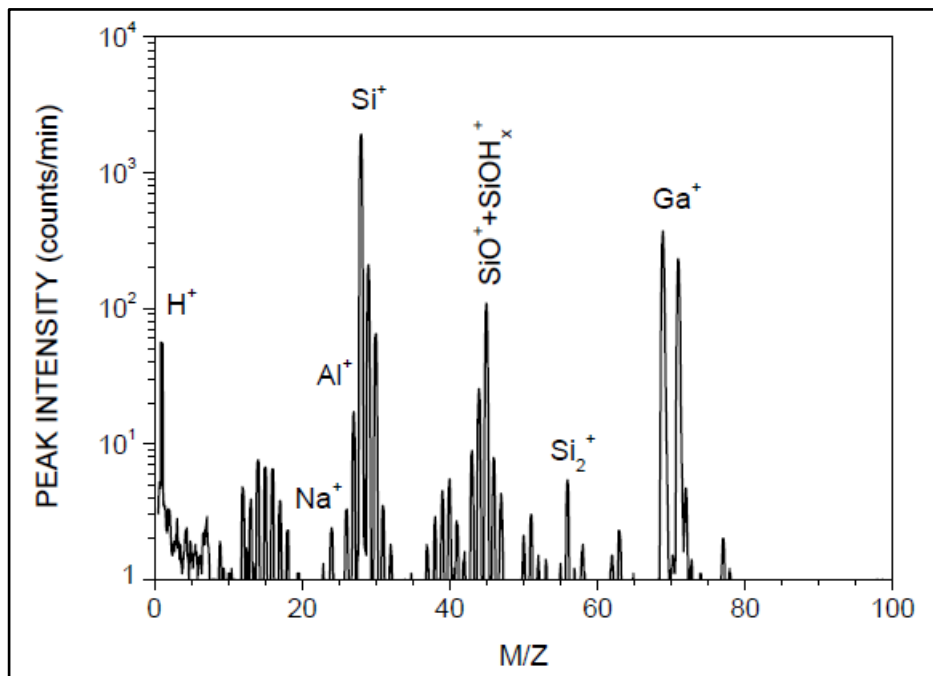


Figura 5.13 Espectro de íons positivos relativo a amostra 4.

Constatou-se que para além dos elementos já referidos na amostra 1, foram detetados três elementos novos, hólmio, érbio (vide Figura 5.14) e o silício. O hólmio e érbio são os elementos implantados na amostra. O aparecimento do pico de silício justifica-se com o facto da amostra 4 ser menos espessa que a amostra 1, o que permitiu na análise em profundidade alcançar o substrato da amostra. Na Figura 5.14, mostra-se o resultado da análise na superfície da amostra 4 e pode-se concluir que a intensidade dos picos de hólmio e érbio é bastante mais pequena que o desejável. Este facto já havia sido constatado através dos valores de concentração obtidos da análise em PIXE.

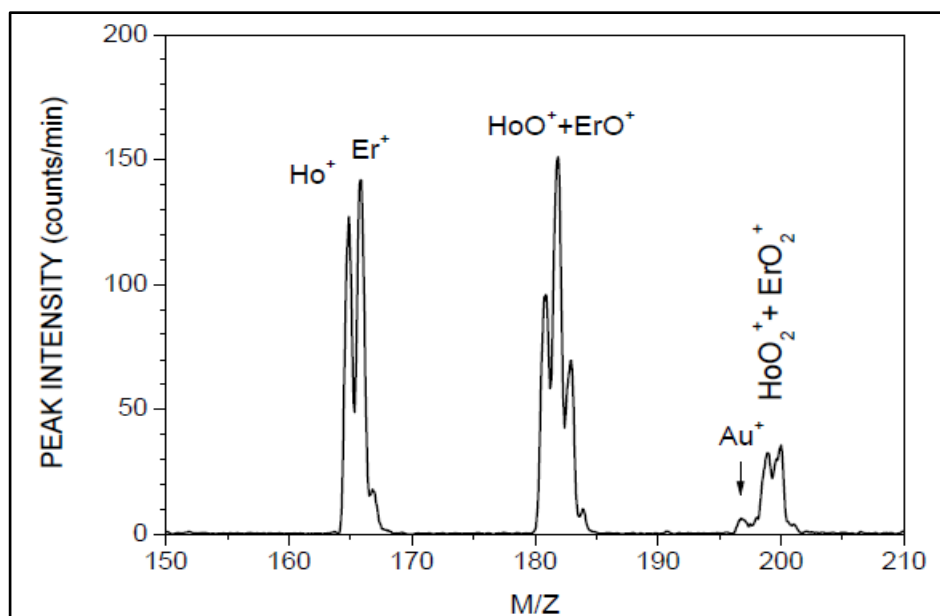


Figura 5.14 Espectro de íões positivos relativo a amostra 4.

De modo a adquirir o perfil em profundidade das amostras, utilizou-se a técnica SIMS dinâmico com um feixe de íões de gálio e um feixe pulsado de íões de oxigénio, com uma energia de 8 keV e uma corrente de 80 - 90 nA. O perfil em profundidade da amostra 4 foi efetuado em dois pontos da amostra. Estes resultados encontram-se ilustrados na Figura 5.15, e são representados através da relação da intensidade do pico com o tempo e profundidade de erosão.

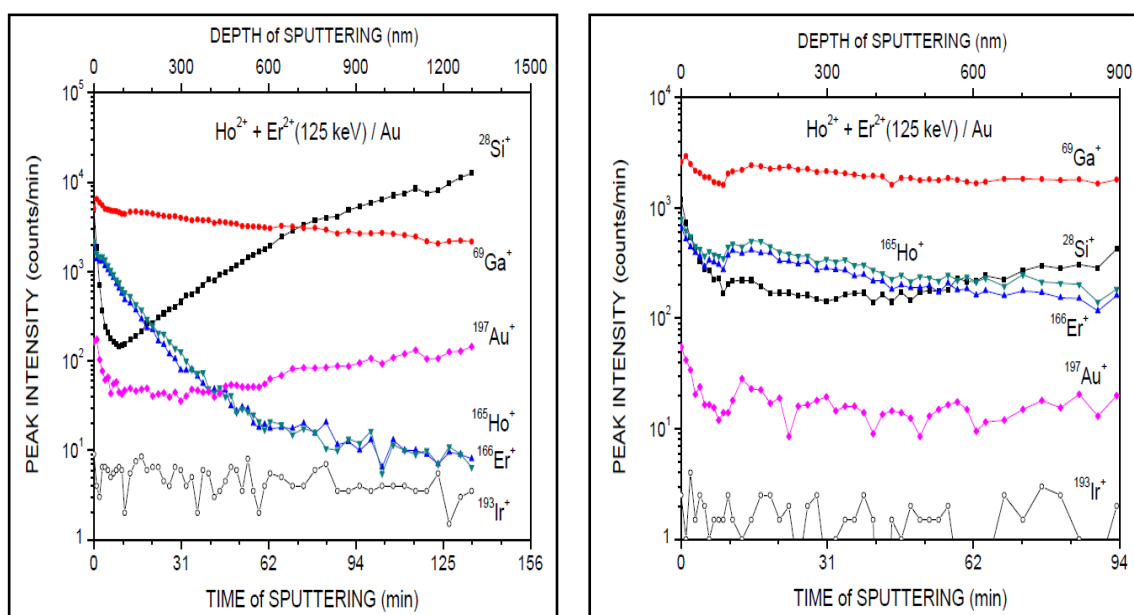


Figura 5.15 Perfil em profundidade da amostra 4 em dois pontos diferentes, em intensidade em função do tempo / profundidade de erosão.

O perfil em profundidade para a amostra 4 foi obtido em dois lugares diferentes da amostra e detetaram-se diferentes espessuras da camada de ouro, o que se conclui que a superfície da amostra se tornou heterogénea após a implantação. A intensidade do sinal do

silício, substrato da amostra, foi detetado na profundidade de 200 – 300 nm devido à amostra apresentar grande rugosidade. A intensidade dos picos de érbio e hólmio apresenta um perfil exponencial decrescente, detetado até uma profundidade de 800 – 900 nm. No entanto, não foi possível estimar as suas concentrações devido à elevada rugosidade da superfície da amostra, o que provoca uma contribuição do mesmo sinal a diferentes profundidades. Os perfis em profundidade para a amostra 2 e 3 estão representados na Figura 5.16.

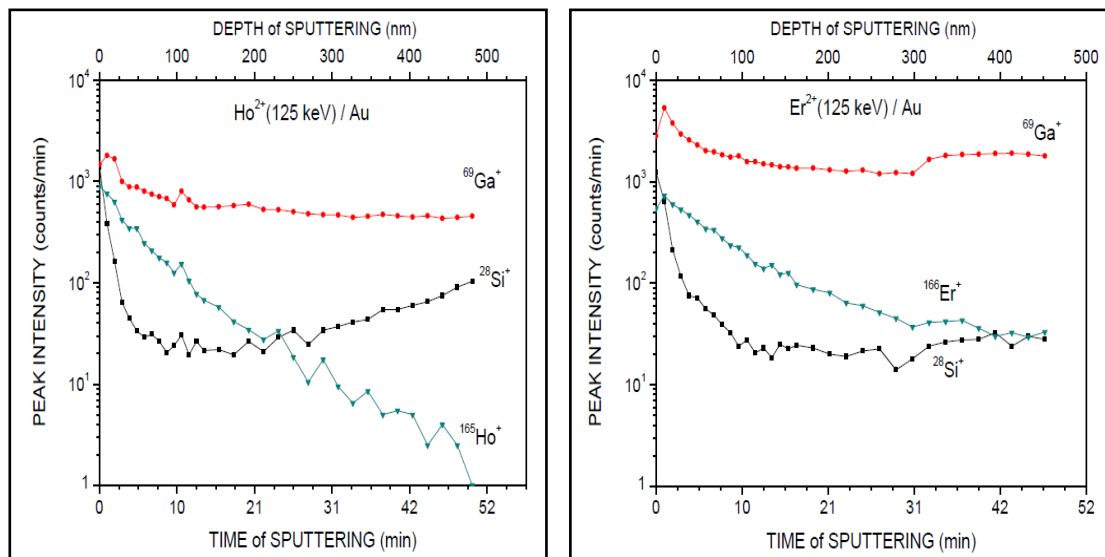


Figura 5.16 Perfil em profundidade da amostra 2 (à esquerda) e 3 (à direita), na forma de intensidade do pico em função do tempo / profundidade de erosão.

Da análise das representações gráficas acima apresentadas constatou-se que tanto o perfil de intensidade do hólmio (amostra 2) como o do érbio (amostra 3) são decrescentes e que, além destes foi detetado o sinal do silício e do gálio. O gálio representado nos gráficos e presente nas amostras deve-se à implantação que ocorre durante a análise efetuada com um feixe de iões de gálio e o silício pertence ao substrato das amostras.

A rugosidade das amostras 1 e 4 foram medidas no *CENIMAT/I3N – CEMOP* [47], utilizando um perfilómetro *Ambios XP-Plus 200 Stylus*. As imagens óticas obtidas, com uma ampliação ($\times 100$), da amostra de referência e da amostra implantada com hólmio e érbio, estão ilustradas na Figura 5.17.

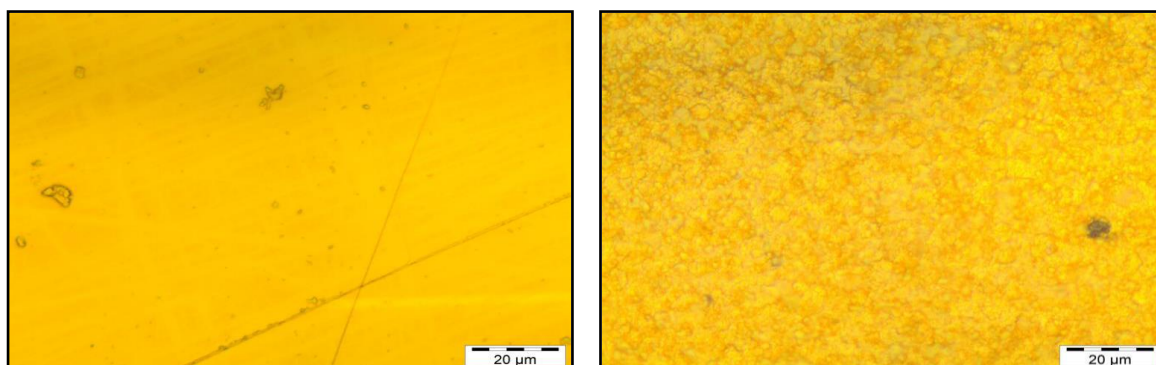


Figura 5.17 Imagens das amostras 1 (à esquerda) e 4 (à direita), obtidas em um perfilómetro.

Da aquisição da imagem e das medições, constatou-se que a superfície da amostra 1 é uniforme e estimou-se uma rugosidade média no intervalo de 3 – 4 nm. Por outro lado, a amostra 4 apresenta uma superfície muito áspera e porosa, fenómeno provocado pela implantação iónica. Estima-se uma rugosidade média de 200 nm.

Capítulo 6 - Conclusões e trabalho futuro

Dos resultados obtidos em RBS estima-se que houve uma redução na espessura do filme de ouro de 61% para a amostra implantada com hólmio, 36% para a amostra implantada com érbio e 55% para a amostra implantada com hólmio e érbio. Constatou-se ainda que ocorreu uma difusão entre o silício e a camada de Ir/Au e que a amostra implantada só com hólmio foi a mais afetada devido à sua implantação ter sido efetuada com uma densidade de potência e corrente maior. Obteve-se também uma estimativa da rugosidade das amostras.

Da análise com a técnica PIXE concluiu-se que a concentração presente nas amostras corresponde a duas ordens de grandeza inferiores à da fluência implantada. Ou seja, implantou-se aproximadamente 1% da dose que se pretendia implantar. Foi detetada a contaminação das amostras por Fe, Cr e Ni, devido ao processo de implantação, contaminação através da câmara de implantação. Conclui-se ainda que houve um decréscimo na concentração de ouro nas amostras implantadas devido ao aparecimento do pico característico de silício.

A partir dos resultados de XRD, concluiu-se que ocorreu um processo de implantação nas amostras e que a estrutura da rede cristalina do ouro não se alterou.

Da análise SIMS concluiu-se que as amostras sujeitas ao processo de implantação possuem uma superfície heterógena e rugosa, estando de acordo com os resultados de RBS e PIXE. A intensidade dos picos de hólmio e érbio na amostra implantada com estes dois elementos foi detetada até uma profundidade de 800 - 900 nm (limite de deteção). Detetaram-se os seguintes contaminantes: carbono, hidrogénio, oxigénio e potássio.

Embora não se tenham obtido os resultados pretendidos com a implantação, visto que não ficou implantada na amostra a dose pretendida, os resultados estão de acordo com a simulação e fornecem informação crucial para melhorar os parâmetros de implantação.

Sugere-se que a implantação deverá ser efetuada com uma energia mais elevada de modo a diminuir o efeito da erosão no filme de ouro ou poderá ser feita em multicamadas.

Num futuro próximo, deverá ser obtida a caracterização a baixas temperaturas, de modo a investigar as propriedades térmicas das amostras na temperatura de trabalho do microcalorímetro e deste modo comparar com os resultados obtidos num conjunto de 12 amostras em 2012. Por efetuar ficou também a faltar a medição da capacidade calorífica das amostras, com vista a investigar qualquer efeito do hólmio e érbio sobre a capacidade calorífica do ouro.

Numa experiência realizada anteriormente e disponível na literatura [48], toda a fluência de hólmio implantada ficou implantada nas amostras, contrariamente aos nossos resultados, e o calor específico do ouro não foi afetado.

Para alcançar o objetivo final de medir a massa do neutrino do elétron com uma sensibilidade de $0,1 \text{ eV}/c^2$ [18], no âmbito do projeto MARE-Ho ainda falta concluir alguns dos seguintes desafios: melhorar o desempenho do detetor; obter fontes de ^{163}Ho com uma pureza elevada; reduzir o sinal de ruído de fundo nas medições; e determinar o valor de Q no decaimento.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Lesgourgues and S. Pastor, *Neutrino mass from Cosmology*, Hindawi Publishing Corporation Advances in High Energy Physics, Volume 2012, 608515, (2012).
- [2] K. Abe, *et al.*, (Super-Kamiokande Collaboration), *Solar neutrino results in Super-Kamiokande-III*, Phys. Rev. D 83, 052010, (2011).
- [3] F. Gatti, *et al.*, *MARE: Microcalorimeter Arrays for a Rhenium Experiment funding proposal*, (2006).
- [4] C. Kraus, A. Singer, K. Valerius, C. Weinheimer, *Limit on sterile neutrino contribution from the Mainz Neutrino Mass Experiment*, Eur.Phys.J. C73, 2323, (2013).
- [5] V. N. Aseev, *et al.*, *An upper limit on electron antineutrino mass from Troitsk experiment*, Phys. Rev. D 84, 112003, (2011).
- [6] E. W. Otten, J. Bonn and Ch. Weinheimer, *The Q-value of tritium β -decay and the neutrino mass*, Int. Jour. Mass Spec. Volume 251, Pag.173 - 178, (2006).
- [7] F. Gatti, M. Gomes, R. Vaccarone, G. Gallinaro, L. Ferrari, D. Bagliani, *Study of Sensitivity Improvement for MARE-1 in Genoa*, J Low Temp Phys, Volume 151, Pag. 603-606, (2008).
- [8] K. Prasai, E. Alves, D. Bagliani, S. Yanardag, M. Biasotti, M. Galeazzi, F. Gatti, M. Gomes, J. Rocha, Y. Uprety, *Thermal Properties of Holmium-Implanted Gold Films*, J Low Temp Phys, (2014).
- [9] Krishna P. Prasai, *Properties of holmium implanted gold films and yttrium silicide to use as absorbers in microcalorimeters for a holmium neutrino mass experiment*, PhD thesis, University of Miami, (2013).
- [10] C. Cowan Jr., F. Reines, F. Harrison, H. Kruse, A. McGuire, *Detection of the Free Neutrino: a Confirmation*, Science, Volume 124, 103, (1956).
- [11] F. Reines and C. Cowan, *The Neutrino*, Nature, Volume 178, Pag.446, (1956).
- [12] L.M. Lederman, M. Schwartz *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 9, 36 (1962).
- [13] K. Kodama *et al.*, *Phys. Lett. B* 504, 218 (2001).
- [14] LSND collaboration, *LSND anomaly from CPT violation in four-neutrino models*, Phys. Rev. Lett. 81, 1774, (1998).
- [15] F. Gatti, *et al.*, *Nature* 394, (1999).
- [16] C. Arnaboldi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 91, 161802 (2003).
- [17] D. Bogorin, *Superconducting Iridium thin films as transition edge sensors*, PhD thesis, University of Miami, (2008).
- [18] M.Galeazzi, F. Gatti, M. Lusignoli, A. Nucciotti, S. Ragazzi, M. Gomes, *The Electron Capture Decay of ^{163}Ho to Measure the Electron Neutrino Mass with sub-eV Accuracy (and Beyond)*, Physics letters, (2014).
- [19] A. Nucciotti, *Neutrino mass calorimetric searches in the MARE experiment*, Nuclear Physics B, 229–232, (2012).

- [20] A. Rújula, and M. Lusignoli, *Calorimetric measurements of $^{163}\text{Holmium}$ decay as tools to determine the electron neutrino mass*, Elsevier, Physics Letters B, volume 118, issues 4-6, (1982).
- [21] S. Moseley, J. Mather, and D. McCammon, *Thermal detectors as x-ray spectrometers*, J. Appl. Phys. 56, 1257, (1984).
- [22] M. Galeazzi and D. McCammon, *Microcalorimeter and bolometer model*, Journal of Applied Physics 93, 4856, (2003).
- [23] K. Irwin, *An application of electrothermal feedback for high resolution cryogenic particle detection*, Appl. Phys. Lett. 66, 1998, (1995).
- [24] Imagem retirada do site: <https://inspirehep.net/record/1254982/plots>, acedido no dia 26 de Junho.
- [25] <https://www.ge.infn.it/>, acedido em Junho.
- [26] Milton Ohring, *Book Materials Science of Thin Films*, 2nd Edition, Academic Press, (2001).
- [27] http://groups.ist.utl.pt/rschwarz/rschwarzgroup_files/PLD_files/PLD.htm, consultado em Junho.
- [28] <http://www.ece.utep.edu/research/cdte/Fabrication/index.htm>, acedido em Junho.
- [29] http://www.itn.pt/facilities/pt_lab_ion_beam.htm, consultado em Maio.
- [30] L. Redondo, J. Rocha, J. Soares, *A low-cost, accurate and non-intercepting continuous method for beam current measurements in a high-current ion implanter*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 265, 576–580, (2007).
- [31] W. Chu, *Backscattering Spectroscopy*, Academic Pr, (1978).
- [32] <http://www.srim.org/> James Ziegler, acedido em Abril.
- [33] Manual High current implanter series 1090, DANFYSIK, (1993).
- [34] *Instrumentation for PIXE and RBS*, Physics Section, International Atomic Energy Agency section, IAEA – TECDOC – 1190, ISSN 1011 – 4289.
- [35] T. Johansson, K. Axelsson, S. Johansson, Nucl. Instr. and Meth. 84, 141, (1970).
- [36] Geoff Grime, *Ion Beam Analysis II: Proton or Particle induced X-ray Emission*, University of Surrey, U.K.
- [37] M. Tabacniks, A. Kellock, J. Baglin, *PIXE for thin film analysis*, Materials Science, RJ10000 (89089), (1996).
- [38] <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/main/>, consultado em Maio.
- [39] Adérito dos Santos, *Controlo e Aquisição de dados no aparelho Posch ToF-SIMS*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNL, (2010).
- [40] A. O'Donnell, I. Young, S. Rushton, M. Shirley, and J. Crawford, *Visualization, modelling and prediction in soil microbiology*, Nature Reviews Microbiology 5, 689-699, (2007).
- [41] O.M.N.D. Teodoro, *Observando Superfícies*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, (1998).
- [42] <http://www.cefitec.fct.unl.pt/linha1>, consultado em Junho.
- [43] N.P. Barradas, C. Jeynes, Nucl. Instrum. and Meth. B 266, 1875, (2008).

[44] C. Ghumman, A. Moutinho, A. Santos, O. Teodoro, A. Tolstogouzov, *An upgraded TOF-SIMS VG Ionex IX23LS: study on the negative secondary ion emission of III-V compound semiconductors with prior neutral cesium deposition*, Appl. Surf. Sci. 258, 2490, (2012).

[45] C. Ghumman, A. Moutinho, A. Santos, A. Tolstogouzov, O. Teodoro, *TOF-SIMS VG Ionex IX23LS: upgrade and application for the urinary stones analysis*, Surf. Interface Anal. 45, 532, (2013).

[46] A. Tolstogouzov, *SIMS microanalysis of garnets from Yakutia kimberlities*, Eur. Microsc. Anal. 46, 17, (1997).

[47] <http://www.portugalventures.pt/en/directories/access-point/cenimat-i3n-centro-de-investigacao-em-materiais.html>, consultado em Junho.